CHEMICAL LIBRARY

AUG 28 1931

1931 · NEUE FOLGE · BAND 131 · HEFT 7 bis 9

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Hans Th. Bucherer und Egbert Möhlau: Über Antidiazotate und ihre Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen in Substanz und auf der Faser. Mit 1 Figur im Text 193

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Burckhardt Helferich und Newell Meade Bigelow: Die Geschwindigkeit der Ätherbildung zwischen α-Methyl-d-glucosid und Triphenyl-methyl-chlorid in Pyridin. Mit 1 Figur im Text 259

Mitteilung aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John: Chinolinderivate, XXVI. Zur Kenntnis der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure und der 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure 266

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

R. Stollé: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ω-Bromacetophenon. (Nach Versuchen von I. Frenkel, F. Hanusch und F. Pollecoff) 275

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Technischen Hochschule Delft (Holland)

J. Böeseken und G. C. C. C. Schneider: Über den Verlauf der Oxydation der Doppelbindung mittels Peressigsäure und Perbenzoesäure 285

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Über Antidiazotate und ihre Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen in Substanz und auf der Faser

Von **Hans Th. Bucherer** und **Egbert Möhlau**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 11. Juni 1931)

Theoretischer Teil

I. Die Antidiazotate

Die Vorstellungen über die chemische Natur der Diazoverbindungen erfuhren durch die Arbeiten von Schraube[1]) und Schmidt (im Jahre 1894) und unabhängig davon durch Hantzsch und Bamberger eine bedeutende Erweiterung.

Nach Schraube und Schmidt lagert sich Diazobenzolkalium durch Strukturänderung in das Kaliumsalz des Phenylnitrosamins um:

$$C_6H_5.N{=}NOK \longrightarrow C_6H_5NK.N{=}O,$$

eine Auffassung, die durch Hantzsch widerlegt und in stereochemischem Sinne umgedeutet wurde.

Trägt man das durch Diazotieren von p-Nitranilin erhaltene p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in verdünnte Alkalilauge ein, so bildet sich sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur die dem Phenylnitrosamin analoge K- bzw. Na-Verbindung des „p-Nitrophenylnitrosamins“[2]), die sich in goldgelben, krystallwasserhaltigen Blättchen abscheiden läßt und die, als sogenanntes „Nitrosaminrot“[3]) in den Handel gebracht, für die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (z. B. für Pararot) Verwendung

[1]) Ber. 27, 514 (1894).

[2]) Schraube u. Schmidt, Ber. 27, 514 (1894); V. Pechmann u. Frobenius, a. a. O. 672; Bamberger, a. a. O. 1951; Hantzsch, a. a. O. 2969.

[3]) Erdmann, Chem. Industrie 17, 291 (1894).

findet. Später erhielt Hantzsch[1]) beim Schütteln einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit feuchtem, frisch bereiteten Silberoxyd unter Eiskühlung eine alkalisch reagierende Lösung des Benzoldiazoniumhydroxyds, das sich jedoch nach kurzer Zeit in eine, in freiem Zustand nicht faßbare Säure, das sogenannte normale (Syn-)Diazohydrat, umlagerte:

$$C_6H_5-\underset{\underset{\cdots}{N}}{N}-OH \longrightarrow C_6H_5-N=N-OH.$$

Diese normalen Diazohydrate lagern sich beim Stehen, z. T. erst beim Erwärmen, in beständigere isomere Körper um, die zunächst als Nitrosamine angesprochen wurden:

$$C_6H_5-N=N-OH \longrightarrow C_6H_5-NH-N=O.$$

Allein, durch Hantzsch wurden diese Ansichten widerlegt. In seiner Schrift über die Diazoverbindungen[2]) gibt Hantzsch eine zusammenfassende Schilderung seiner abweichenden Auffassung. Bei den Diazobenzolverbindungen RN_2X sind nach Hantzsch, je nach der verschiedenen Konfiguration und Konstitution des anorganischen Komplexes (N_2X), folgende Klassen zu unterscheiden:

1. Diazoniumsalze vom Charakter der Ammoniumsalze und dem Typus $\underset{\underset{\cdots}{N}}{R-N-X}$.

2. Diazoverbindungen von azoähnlichem Charakter und vom Typus R—N=N—X, die bisweilen in zwei Stereoisomeren — nicht Strukturisomeren gemäß früheren Anschauungen — auftreten, als:

a) Syndiazoverbindungen, auch normale Diazokörper genannt, primäre, labile Form: $\begin{matrix} R-N \\ \| \\ X-N \end{matrix}$.

b) Antidiazoverbindungen, auch Isodiazokörper genannt; sekundäre, stabile Form: $\begin{matrix} R-N \\ \| \\ N-X \end{matrix}$.

---

[1]) Ber. 31, 340 (1898).

[2]) Hantzsch u. Reddelien, Die Diazoverbindungen, Springer, Berlin 1921.

Sie bilden, soweit es sich um den Typus $\begin{matrix} C_6H_5-N \\ \| \\ N-OMe \end{matrix}$ handelt, den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Über die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser Antidiazotate ist ergänzend folgendes anzufügen.

Syndiazotate entstehen durch Eintragen der Diazoniumsalzlösungen in Ätzalkali schon bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Verbindungen von der Formel $\begin{matrix} R-N \\ \| \\ Me^{I}O-N \end{matrix}$ sind sehr unbeständig und lagern sich in die stabileren Antikörper um, wozu meist höhere Temperaturen (etwa 140°) notwendig sind:

$$\begin{matrix} R-N \\ \| \\ Me^{I}O-N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R-N \\ \| \\ N-OMe^{I} \end{matrix}.$$

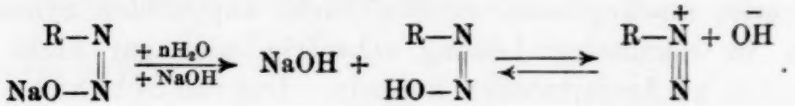
Bei der Darstellung der Antidiazotate aus Syndiazotaten oder Diazoniumsalzen erkennt man gemäß Schraube und Schmidt das Ende der Umwandlung daran, daß die Farbstoffbildung mit Phenolen nicht mehr oder nur noch sehr langsam erfolgt, entsprechend der Tatsache, daß die Antidiazotate, im Gegensatz zu den leicht kuppelnden Syndiazotaten in alkalischer Lösung schwierig oder gar nicht mit Phenolen zu Azofarbstoffen kuppeln. Das von Schraube und Schmidt erhaltene sogenannte Phenylnitrosaminkalium gehört zu dieser Körperklasse und wird von Hantzsch als Antidiazobenzolkalium bezeichnet: $\begin{matrix} C_6H_5-N \\ \| \\ N-OK \end{matrix}$.

Die Antidiazotate, denen die allgemeine Formel $\begin{matrix} R-N \\ \| \\ N-OMe \end{matrix}$ zukommt, sind wesentlich beständiger als die Syndiazotate und durch einige Reaktionen von ihnen unterschieden. Auch sie werden durch Mineralsäuren in Diazoniumsalze zurückverwandelt; doch gelingt es durch Essigsäure, die freien Hydrate aus ihren Salzen zu gewinnen.

Es bedarf nach einer kurzen Schilderung der Beziehungen, die zwischen Diazonium-, Syn-, Antidiazo-Verbindungen und Nitrosaminen nach Hantzschs Meinung bestehen.

1. Beziehungen zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindungen (Strukturisomerie)

Durch neuere experimentelle Untersuchungen über die Säuresalze des sogenannten Diazobenzols wies Hantzsch[1]) ihre bis ins Kleinste gehende Analogie mit den Ammoniumsalzen nach, womit er die Blomstrandsche Diazoniumformel weiter erhärtete. Die Umlagerung von Diazoniumsalzen in Syndiazokörper vollzieht sich fast vollständig nur bei erheblichem Überschuß von Alkali. In stark verdünntem Alkali ist nach Hantzsch die Umwandlung nur eine teilweise, indem ein Gleichgewicht zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindung gebildet wird. Die Syndiazokörper zeigen in wäßriger Lösung Ionisationsisomerie[2]), d. h. sie werden, in ähnlicher Weise wie viele Pseudosalze und Pseudosäuren, beim Übergang in wäßrige Lösung in die Ionen der isomeren echten Diazoniumverbindungen (Diazoniumhydroxyde) verwandelt. In wäßriger Lösung eines Syndiazohydrates besteht demnach ein Gleichgewicht zwischen undissoziierter Diazoverbindung und dissoziierter Diazoniumverbindung, wie optische und Leitfähigkeitsmessungen ergeben haben[3]:)



2. Beziehungen zwischen Syn- und Antidiazoverbindungen (Stereoisomerie)

Abgesehen von gewissen sehr beständigen Synverbindungen, die nur durch besondere chemische Eingriffe zur Umlagerung gezwungen werden können, lassen sich Synkörper im allgemeinen leicht zu Antikörpern isomerisieren. Hierfür bietet die bereits erwähnte leichte Darstellungsweise des p-Nitrobenzolantidiazotats[4]) aus diazotiertem p-Nitranilin ein lehrreiches Beispiel. Bei diesem Isomerisationsvorgang:

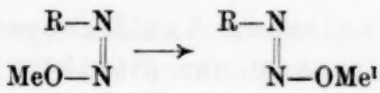
---

[1]) Ber. 28, 1734 (1895).

[2]) Hantzsch, Ber. 33, 2161 (1900).

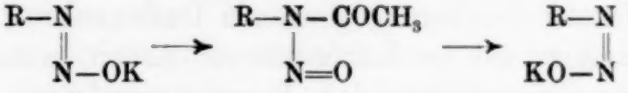
[3]) Hantzsch u. Lifschitz, Ber. 45, 3011 (1912); Hantzsch u. Davidson, Ber. 31, 1612 u. 1621 (1898).

[4]) Möhlau-Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, III. Aufl. 1926, S. 73.

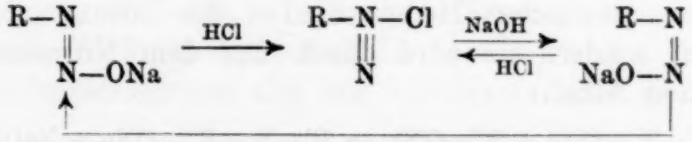


üben die Substituenten im Benzolrest einen merklichen Einfluß auf die Isomerisationsgeschwindigkeit aus, derart, daß Methylgruppen sie hemmen, Halogene und andere negative Gruppen sie beschleunigen. So sind die Trimethylbenzol- und Anisolsyndiazotate mit den Resten $[(CH_3)_3C_6H_2]$ und $[CH_3O—C_6H_4]$ sehr schwer isomerisierbar, leichter schon Syndiazobenzol-Kalium $C_6H_5—N_2—OK$ bei Temperaturen oberhalb 100°[1]), das p-Bromderivat bereits beim Kochen, die Verbindung $KO_3S—C_6H_4—N_2—OK$ langsam bei gewöhnlicher Temperatur, während bei der Einwirkung von Alkali auf das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid das p-Nitrosyn-diazobenzol-K sich anscheinend sofort umlagert, so daß dieses Synsalz überhaupt nicht isolierbar ist.

Es ist mit Nachdruck zu betonen, daß nach Hantzschs Meinung[2]) die unmittelbare Rückverwandlung von Anti- in Synverbindungen ebensowenig möglich ist, als die unmittelbare Rückverwandlung von Cis- in Transäthylenkörper. Nur mittelbare Rückverwandlung, etwa durch Acylierung des Antidiazotats und folgende Zersetzung des entstandenen Nitrososäureanilids:



oder durch Säureeinwirkung auf Antidiazotate im Sinne des Kreislaufes



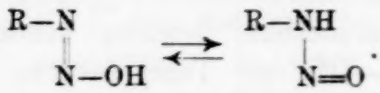
ist möglich, ein Umstand, der für die Auslegung des Kupplungsvorganges von Antidiazotaten in alkalischer Lösung, wobei eine solche vermittelnde Umwandlungsreaktion nicht in Betracht kommen kann, zu beachten ist (vgl. unten).

[1]) Schraube u. Schmidt, a. a. O.

[2]) Vgl. S. 53 seiner Schrift über die Diazoverbindungen.

3. Beziehungen zwischen Antidiazoverbindungen und echten Nitrosaminen (Strukturisomerie)

Aus Antidiazotaten werden durch Essigsäure Antidiazohydrate in Freiheit gesetzt, die teilweise so beständig sind, daß sie als farblose, krystalline Substanzen isoliert werden können. Sie erleiden sehr leicht eine Umlagerung zu primären Nitrosaminen[1]):



Die Isomerisation des Antidiazohydrates zum echten Nitrosamin findet rasch in Wasser, sehr rasch in Benzol- und Chloroformlösung statt. Diese Verbindungen sind als Pseudosäuren aufzufassen, da sie Nicht-Elektrolyte von neutraler Reaktion sind, die mit β-Naphthol noch langsamer als die isomeren Antidiazotate kuppeln. Die farblosen Antidiazohydrate dagegen sind als Aci-form der echten Nitrosamine anzusprechen und stehen in wäßriger Lösung mit ihnen im Gleichgewicht. Negative Substituenten im Benzolrest (Halogen, NO_2) begünstigen die Umwandlung in Nitrosamin, so daß p-Nitrophenylnitrosamin, das bereits durch Auflösen des entsprechenden Antidiazohydrats in Chloroform oder Benzol erhalten wird, der beständigste Vertreter dieser Gruppe ist.

Auf Grund der vorangegangenen Darlegungen lassen sich im Anschluß an die im Laufe unserer Arbeit gemachten Beobachtungen hinsichtlich der Kupplungsreaktion mit Antidiazotaten folgende Anschauungen gewinnen.

Bei der Kupplung von Antidiazotaten mit Azomkomponenten in alkalischen Medien bleibt die Lösung nicht nur alkalisch, sondern sie wird durch das dem Nitrosamin entstammende Alkali:

$$R'—N_2—ONa + R''—ONa \rightarrow R'—N_2—R''—ONa + NaOH$$

noch stärker alkalisch als sie vor der Farbstoffbildung war. Da eine mittelbare Rückverwandlung (vgl. oben) des Diazokörpers in den Synkörper durch Säurewirkung bei diesen Vor-

---

[1]) Hantzsch u. Pohl, Ber. **35**, 2966 (1902); Hantzsch, Ber. **45**, 3036 (1912); Bamberger, Ber. **45**, 2058 (1912); Hantzsch u. Lifschitz (Optische Untersuchungen), Ber. **45**, 3033 (1912).

gängen nicht in Frage kommt und da nach Hantzschs Darlegungen (vgl. S. 197) eine unmittelbare Rückverwandlung der stabilen Anti- in die labile Synform nicht möglich ist, kommt für diese Art der Farbstoffbildung in alkalischer Lösung also nur die Kupplungsfähigkeit des seine Antikonfiguration beibehaltenden Antikörpers in Betracht.

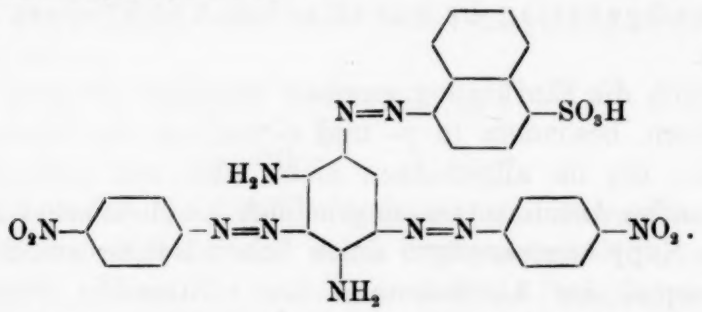
Durch die Einführung gewisser negativer Gruppen in den Benzolkern, besonders in p- und o-Stellung zur Diazogruppe, gewinnen die im allgemeinen nicht oder nur äußerst träge reagierenden Antidiazotate so erheblich an chemischer Energie, daß ihr Kupplungsvermögen einen hohen Betrag annimmt, wie das Beispiel des Antidiazotates aus p-Nitranilin zeigt. Mit diesem erhöhten Kupplungsvermögen geht nach Hantzsch die leichte Umlagerungsmöglichkeit der entsprechenden Syn- in die Antiform und damit die größere Haltbarkeit der letzteren sowie die leichtere Umwandlungsfähigkeit des freien Antikörpers in sein Nitrosamin Hand in Hand.

Die im experimentellen Teil auf S. 224 beschriebenen Versuche, die sich mit der Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron auf ein im molekularen Verhältnis angewendetes Lösungsgemisch der beiden Komponenten p-Nitro-anti-diazobenzol-Na und β-Naphthol-Na befassen, zeigen, daß mit zunehmender Konzentration der Natronlauge die Kupplungsgeschwindigkeit stetig abnimmt, bis man schließlich an eine Konzentrationsgrenze für Ätznatron gelangt, jenseits welcher keine Farbstoffbildung mehr stattfindet, obwohl — und dieses ist mit Nachdruck zu betonen — beide Farbstoffkomponenten sich noch vollständig in Lösung befinden. Eine aussalzende Wirkung des Ätzalkalis kommt für die Erklärung der Kupplungshemmung also von vornherein nicht in Betracht.

II. Die Entwicklung von Azofarbstoffen nach älteren und neueren Methoden; Einführung leicht gewinnbarer Antidiazotate in die Technik und deren praktische Bedeutung

Die sogenannten „Entwicklungsfarbstoffe“ müssen, falls sie den Echtheitsanforderungen (besonders in bezug auf Wasser und Wäsche) entsprechen sollen, wasserunlösliche, festhaftende Pigmente sein. Die erforderliche Unlöslichkeit ist in der Regel

gegeben, wenn Sulfo- oder Carboxylgruppen nicht oder bei einem großen Molekül nur in sehr beschränkter Zahl vorhanden sind, wie bei dem braunen auf S. 235ff behandelten (Dis- bzw.) Trisazofarbstoff aus diazo-p-Nitranilin und Naphthionsäure-diazo-m-phenylendiamin:



Im Jahre 1880 beantragte Fr. Grässler[1]) die Patentierung eines Verfahrens zur Bildung von Azofarbstoffen auf der Faser durch Erhitzen eines Gemenges primärer Amine, Phenole oder Naphthole mit Ammoniumnitrit bzw. Na-Nitrit und Ammoniumsalzen. Druckt man ein solches in der Kälte beständiges Gemisch mit Verdickungsmitteln, wie Tragent, arabischem Gummi, Dextrin, Albumin und ähnliche auf Baumwollgewebe auf, so vollziehen sich beim Erwärmen (Dämpfen, warm Verhängen) infolge der Dissoziation des Ammoniumsalzes, die für die Farbstoffbildung erforderlichen Prozesse der Diazotierung und Kupplung direkt auf der Faser. Das Ammoniumsalz wirkt als gelinde Säurequelle. Das Verfahren, das nur in vereinzelten Fällen brauchbare Ergebnisse lieferte, hat sich in der Technik nicht einbürgern können.

Mehr Erfolg hatte ein ebenfalls 1880 patentiertes Verfahren der englischen Firma R. Holliday und Sons[2]) in Huddersfield, darin bestehend, daß die vegetabilische (auch animalische) Faser mit einer heißen wäßrigen Lösung eines Naphthols gesättigt, nach dem Erkalten durch die mineralsaure Lösung einer Diazoverbindung genommen und endlich zum Zwecke der Farbstoffbildung durch verdünnte Natronlauge gezogen wird. Dieses Verfahren bildet die Grundlage der

[1]) D.R.P. 14950, Kl. 22.

[2]) Engl. Patent Nr. 2757 (6. 7. 1880); vgl. auch 1638 (1881), 2946 (1882), 2580 (1885).

verbesserten heutigen Methode zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

Das von H. Schmid 1881 bei der Société industrielle von Rouen versiegelt hinterlegte, 1890 eröffnete Schreiben enthält eine Vorschrift, wonach die Baumwolle mit Nitritlösung getränkt und mit einer Verdickung, die die Farbstoffkomponenten nebst der Säure enthält, bedruckt wird. Diazotierungs- und Kupplungsvorgang spielen sich ähnlich der Methode von Grässler (vgl. oben) auf der Faser ab. Im letzteren Falle findet die Entwicklung unter gleichzeitiger Bindung der überschüssigen Säure durch eine Ammoniakdampfpassage statt.

An die von B. Fischer und H. Michaelis[1]) 1886 patentierte Darstellung von Oxyazofarbstoffen durch Kombination der ziemlich beständigen Diazoaminoverbindungen mit Phenolen oder deren Sulfonsäuren sei nur kurz erinnert.

Von den Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. wurde in dem Patent Nr. 43433 (Klasse 8) vom 29. 8. 1887 ein abgeändertes Verfahren geschildert. Hiernach wird die verdickte wäßrige Lösung der Diazoverbindung auf das Gewebe aufgedruckt und dasselbe nach dem Trocknen durch eine mit freiem oder kohlensaurem Alkali alkalisch gehaltene Phenollösung gezogen. Sorgfältiges Waschen und Seifen beendigen, wie im allgemeinen, auch diesen Färbeprozeß.

Ein weiteres Verfahren der Firma Kalle & Co.[2]) in Biebrich a. Rh. besteht darin, ein auf die Faser gebrachtes Gemisch von diazotierbarem Amin, einer Säure und einem Phenol der Einwirkung von salpetriger Säure auszusetzen.

Eine Reihe von Verbesserungsvorschlägen, die sich dem Verfahren von Holliday nähern, folgt zunächst in der Literatur.

1889 veröffentlichten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. sorgfältig ausgearbeitete „Vorschriften zur Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Baumwollfaser", und bald ließen auch andere Farbenfabriken derartige Vorschriften erscheinen.

Es hat sich gezeigt, daß man zur Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Baumwollfaser, wobei die Kupplung mit

[1]) D. R. P. 40890, Klasse 22.
[2]) Franz. Patent Nr. 284226 von 1898.

Phenolen von vorwiegendem praktischem Interesse ist, am vorteilhaftesten so verfährt, daß man zunächst die Baumwolle mit einer alkalischen Lösung eines Phenols (Naphthols) tränkt — sog. „Klotzprozeß", auch „Grundieren" genannt — und dann die Faser durch ein schwach saures Diazoniumbad — sog. „Entwicklungsbad" — nimmt. Von den beiden Naphtholen spielen β-Naphthol und seine Derivate als Grundierungsmittel bei weitem die wichtigste Rolle, während als Diazokomponenten für den Zweck der Entwicklung eine Anzahl diazotierbarer primärer Amine bzw. Diamine zu nennen sind.

Das früher übliche Vorklotzen des ganzen Gewebes mit alkalischer β-Naphthollösung beim Drucken bedeutete jedoch einerseits eine Verschwendung an β-Naphthol, anderseits aber macht sich an den Stellen, die weiß bleiben sollen, der Überschuß von β-Naphthol in sehr unliebsamer Weise bemerkbar, indem das Weiß durch die bräunlichen Oxydationsprodukte des β-Naphthols angeschmutzt wird. Es bedarf daher eines nachträglichen Reinigungsprozesses (meistens Chlorens), um ein tadelloses Weiß neben Rot zu erzeugen.

Das nächstliegende Bestreben der Farbenfabriken war es, dem Färber den mit großer Sorgfalt auszuführenden Prozeß des Diazotierens zu ersparen durch Herstellung von Diazoverbindungen in fester, haltbarer Form.

Es gelang u. a. den Höchster Farbwerken die Herstellung haltbarer Diazoniumsalze. Genannt seien Azophorrot PN[1]) (aus p-Nitranilin), Azophororange N (aus m-Nitranilin) und Azophorblau (aus Dianisidin).

Von ganz besonderem Interesse aber und als Grundlage für vorliegende Arbeit wichtig ist eine Reihe haltbarer Antidiazotate in Teigform, von denen das „Nitrosaminrot"[2]) der Badischen, das p-Nitrobenzol-anti-diazotat als typischer Vertreter genannt sei.

Die wichtige Erfindung der „Nitrosamine" gab Veranlassung zu ausgedehnten Versuchen, diese ausgezeichnet haltbare Form der Diazoverbindungen den Zwecken der Färberei und Druckerei nutzbar zu machen. Zunächst boten diese Nitrosamine für den Färber den großen Vorteil, daß sie

[1]) D. R. P. 85387 u. 94495.

[2]) Nitrosaminrot, D. R. P. 78874, Klasse 12.

nicht nur in der handelsüblichen Teigform, sondern auch in wäßriger Lösung haltbar sind und daher die Herstellung haltbarer Druckfarben ermöglichen. Dazu kommt noch, daß die Nitrosaminlösungen neutral bzw. gewünschtenfalls alkalisch reagieren und infolgedessen für die Druckmaschinen besser geeignet sind.

Anderseits war von Bedeutung, daß die Nitrosamine, im Gegensatz zu den Diazoniumverbindungen (vgl. S. 195) außerordentlich träge kuppeln. Aber gerade diese geringe Kupplungsfähigkeit der Nitrosamine gestattet dem Färber und Drucker, die beiden Farbstoffkomponenten (z. B. β-Naphthol und Nitrosamin) in der Druckfarbe zu vereinigen, ohne daß sofortige Farbstoffbildung eintritt. Man war daher in die Lage versetzt, ohne vorheriges Klotzen das baumwollene Gewebe nur an denjenigen Stellen zu bedrucken, an denen der Azofarbstoff entwickelt werden sollte, während der übrige Teil der Oberfläche — in vielen Fällen also der bei weitem überwiegende Teil — in seiner Reinheit erhalten wurde.

Die Schwierigkeit, nach dem Aufdrucken der alkalischen Druckfarbe den Farbstoff zu entwickeln, überwand man nach Patent 81791 in der Weise, daß man durch die Einwirkung von essigsaurer Tonerde in besonderem Bade die Azokupplung herbeiführte. An Stelle von essigsaurer Tonerde können auch Ammonsalze bzw. Tonerde selbst verwendet werden; ferner zeigte sich, daß auch Verhängen allein — d. h. feuchte Wärme in Verbindung mit der Kohlensäure der Luft — wenn auch erheblich langsamer, zum Ziele führt.

Nach den darüber vorliegenden Literaturangaben (vgl. D. R. P. 204702) hat jedoch dieses scheinbar so naheliegende Verfahren in der Praxis wenig Anwendung gefunden, weil die Entwicklung der Farbe aus Nitrosaminen und z. B. β-Naphthol in keinem Falle diejenige Vollkommenheit erreichte, die bei Anwendung der Diazoniumverbindungen erzielt werden konnte. Aus diesem Grunde schlägt das Patent 204207 die Verwendung von 2,1-Naphtholsulfonsäure und das Patent 238841 die Verwendung von 2,1-Naphtholcarbonsäure an Stelle von β-Naphthol vor. Das Patent 204799 sucht das langdauernde Verhängen (wodurch im allgemeinen die besten Ergebnisse auch bezüglich des Tones erzielt wurden) dadurch abzukürzen, daß der Druck-

farbe leicht verseifbare Säureester zugefügt werden, wodurch die Azokupplung beschleunigt wird.

Man erkennt schon aus dem letzterwähnten Patent das Bestreben der Technik, das Alkali durch Zusatz eines das Alkali während des Entwicklungsprozesses bindenden Mittels unschädlich zu machen. Anderseits kann es dem Färber und Drucker nicht entgehen, daß ein Mangel an Alkali in der Druckfarbe deren Beständigkeit vor dem Druck wesentlich herabsetzt, indem bei stundenlangem Stehen, wie dies die Technik erfordert, eine allmähliche Farbstoffbildung schon in der Druckfarbe beginnt, die sich später in reibunechten Färbungen sehr unliebsam bemerkbar macht.

Ein weiterer Schritt zur Verbesserung des Druckverfahrens wurde von Griesheim-Elektron unternommen, wobei es sich vor allem darum handelte, die Schwierigkeiten zu überwinden, die die stark alkalische Beschaffenheit der Druckfarbe bei der Entwicklung der Azofarbstoffe bereitet.

Im D. R. P. 291076 sind derartige Präparate, die Antidiazotat, mit einer Azokomponente gemischt, in haltbarer trockener oder Teigform enthalten, beschrieben. Es ist von Mischungen aus Nitrosamin-Alkalisalzen und Alkalisalzen der 2,3-Oxynaphthoesäurearylamide, die sich zur Herstellung echter Färbungen als geeignet erwiesen haben, die Rede. Die in den Handel gebrachten Produkte sind durch Zusatz von 2—6% freiem Ätznatron haltbar gemacht. In dem genannten Patent ist darauf hingewiesen, daß Mischungen von Nitrosaminalkalisalzen und β-Naphtholalkalisalzen recht wenig beständig sind.

In der vorliegenden Arbeit ist der Frage der Haltbarkeit solcher Mischungen auf Grund experimenteller Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden, wobei es darauf ankommt, genau die Grenzen zu ermitteln, die bei der Zugabe von Alkali einzuhalten sind, wenn man eine Haltbarkeit für verschieden lange Zeiträume herbeizuführen wünscht. Nähere Einzelheiten darüber sind auf S. 224ff zu ersehen.

Im Oktober 1924 ist von der „I.-G." ein Produkt unter der Bezeichnung „Rapidecht-Bordo B in Teig" in den Handel gebracht worden, das der Klasse der sogenannten „Rapidechtfarben" angehört. Es wird nach dem im D. R. P. 298236 beschriebenen Verfahren hergestellt, und zwar spielt beim

Druck insbesondere das neutrale Chromat eine ausschlaggebende, bisher noch nicht aufgeklärte Rolle. Nach Angabe der Patentschrift bilden sich mit Azofarbstoffen dem Dämpfen widerstehende Lacke. Ob diese Erklärung zutrifft, bedarf wohl noch weiterer Untersuchungen, denn es erscheint sehr fraglich, ob derartige Lacke, wenn darunter Chromlacke verstanden sein sollen, unter den in der Patentschrift genannten Bedingungen entstehen, da mit überschüssiger Natronlauge gearbeitet wird, und wenn eine Lackbildung möglich wäre, könnte es zweifelhaft sein, ob sie für den Ton der entwickelten Azofarbstoffe günstig sein würde.

Die Beobachtungen bei der Entwicklung des Farbstoffes aus p-Nitranilin und β-Naphthol lassen erkennen, daß ohne Chromatzusatz eine starke Verschiebung des Tones von einem leuchtenden Alizarinrot nach einem trüben Violett stattfindet. Äußerlich ist in vorliegendem Fall die Wirkung des Chromatzusatzes darin zu erblicken, daß diese unerwünschte Verschiebung des Farbtones durch neutrales Chromat, wenn auch nicht vollkommen, so doch zum allergrößten Teil verhindert wird. Auch das Beispiel des p-Nitroanisidin-diazo-β-Naphthols ließ deutlich erkennen, daß die Griesheimer Chromat-Entwicklung keine vollkommene Lösung des Problems darstellt, während die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche zu einem Entwicklungsverfahren führten, das durch den reinen, leuchtenden Ton des aus den genannten Komponenten erzeugten Azofarbstoffs ausgezeichnet ist.

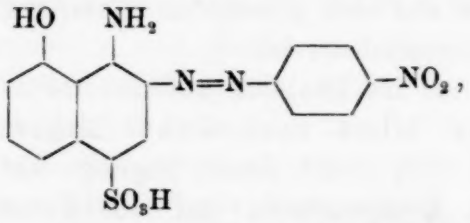
Ergänzend sei im Hinblick auf den weiteren Gegenstand der vorliegenden Arbeit noch darauf hingewiesen, daß die Färbereitechnik sich nicht damit begnügt hat, Azofarbstoffe aus farblosen Komponenten auf der Faser zu erzeugen, sondern daß sie dazu auch verwickelt gebaute Polyazofarbstoffe (für die verschiedenartigsten Töne, wie Blau, Blaugrün, hellere und dunklere Braun und Schwarz) benutzte, die die Eigenschaft besitzen, auf Baumwolle sich auffärben zu lassen, um dann auf der Faser als Diazo- oder Azokomponenten weiter gekuppelt zu werden.

Die ersten Farbstoffe dieser Art gehören zur Gruppe der sogenannten Ingrainfarben von Green. Ihnen schließen sich später an gewisse Diaminfarben von Cassella (z. B. Diamin-

schwarz) und entsprechende Farbstoffe der anderen Farbenfabriken.

Auf einer etwas anderen Reaktion beruht die Entwicklung derjenigen Farbstoffe, die als Azokomponenten fungieren, indem sie nach dem Auffärben durch Kuppeln mit einer Diazoverbindung (meist mit diazotiertem p-Nitranilin) entwickelt werden.

Man ist dann noch einen Schritt weitergegangen, indem man erkannte, daß ein auf der Affinität der Farbstoffe beruhender Färbeprozeß nicht immer erforderlich ist, sondern daß es möglich ist, auf dem Wege des Klotzens auch solche Farbstoffe auf der Faser zu entwickeln, die entweder keine oder nur geringe Affinität zur Baumwollfaser besitzen, die also beim Entwicklungsprozeß etwa dieselbe Rolle spielen wie das farblose β-Naphthol bei der Erzeugung von Pararot. In vielen Fällen läßt sich daher der auf dem Vorklotzen beruhende Entwicklungsprozeß in der Weise durchführen, daß man den wasserlöslichen Monoazofarbstoff, statt ihn zunächst dem Gewebe einzuverleiben und erst dann zu entwickeln, unmittelbar mit dem Nitrosamin als haltbare Nitrosamindruckfarbe aufdruckt und nun in ähnlicher Weise wie beim Pararot die Kupplung auf der Faser vollzieht. Als Beispiel eines Entwicklungsfarbstoffes der letztgenannten Art sei angeführt das Azobraun von S. 235 ff. Für Schwarzentwicklungen wurde außer dem „Nigrophor“ [1]) aus sauer gekuppelter 1,8-Amino-naphthol-4-sulfonsäure,



wie z. B. auch das „Nigrogen B“ [2]) von der BASF in den Handel gebracht, dessen Konstitution und Verhalten gegenüber diazotiertem p-Nitranilin und dessen Antidiazotat näher untersucht wurde.

Nach dem Patent 122475 (1901) der BASF lassen sich Peridiaminsulfonsäuren, wie Bucherer fand, mit Ketonen, z. B. Aceton, kondensieren, ohne daß die Kupplungsfähigkeit dieser Säuren darunter leidet. Ferner ist in späteren Patenten

[1]) D. R. P. 116676, 119958, 140955, 269065. [2]) D. R. P. 122475.

der BASF[1]) die Erzeugung hauptsächlich schwarzer Disazofarbstoffe aus „Nigrogen B“ und diazotiertem p-Nitranilin erwähnt, die sich durch Chlor- und Lichtechtheit auszeichnen.

III. Direkte Druckmethoden für Baumwollware und deren praktische Anwendung

Überblickt man die im vorhergehenden Abschnitt II dargelegte Entwicklungsgeschichte unter besonderer Berücksichtigung der mit der Verwendung von Nitrosaminsalzen zusammenhängenden Färbe- und Druckmethoden für Baumwollgewebe, so gewahrt man zwar erhebliche Fortschritte. Allein auch die neueren Methoden weisen Mängel auf, indem vor allem der Farbton durch die überschüssige Natronlauge in manchen Fällen eine unliebsame Trübung erfährt. Selbst die Chromatmethode läßt daher eine weitere Vereinfachung und Vervollkommnung wünschenswert erscheinen.

Um das in dieser Arbeit verfolgte Ziel zu erreichen, wurde folgendermaßen verfahren: Es wird zunächst, ebenso wie bei dem Griesheimer Rapidechtverfahren, unter Zusatz von Ätznatron aus Nitrosamin und Azokomponente ein haltbares Handelsprodukt und daraus eine haltbare Druckfarbe hergestellt nötigenfalls weiteren Zusatz von Ätznatron. Der nach dem Drucken beim nachfolgenden Entwickeln störende Überschuß von Ätznatron wird entweder durch Zusatz alkalibindender Mittel zur Druckfarbe, kurz vor dem Beginn des Druckens, oder durch Vorklotzen des zu bedruckenden Gewebes mit den in Betracht kommenden alkalibindenden Mitteln beseitigt. Im ersteren Falle wird beim Dämpfprozeß die Reaktionsfähigkeit der Azokomponenten in genügendem Maße gesteigert, so daß die Farbstoffbildung im nur noch schwach alkalischen Medium in hinreichend kurzer Zeit vor sich zu gehen vermag. Im anderen Falle wird zwar die stark alkalihaltige Druckfarbe aufgedruckt, aber man hat es in der Hand, durch Vorklotzen beliebiger Mengen des ätzalkalibindenden Mittels das kupplungshemmende Alkali vollkommen zu beseitigen. Letztere Methode verdient wohl den Vorzug, weil man es hierbei mit beliebig

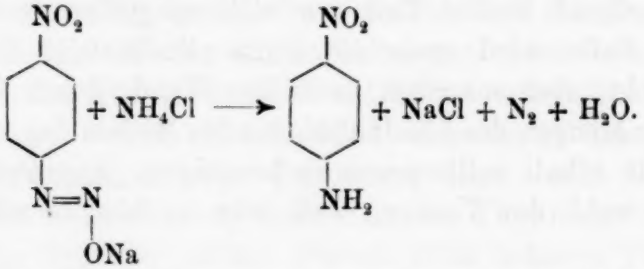
[1]) D. R. P. 140955 und 269065; vgl. auch: BASF, Leitfaden der Druckerei, S. 291f.

haltbaren Druckfarben zu tun hat, während die mit dem alkalibindenden Mittel gemäß dem ersteren Verfahren, abgestumpften Druckfarben bei längerem Stehen nicht unerhebliche Mengen von Farbstoff vorzeitig abzuscheiden beginnen, so daß unerwünschte Verluste eintreten und überdies reibunechte Färbungen erzielt werden. Im zweiten Fall jedoch ist man zeitlich nicht gebunden, was für den technischen Betrieb von wesentlicher Bedeutung sein kann.

Anderseits erscheint die Operation des Vorklotzens, etwa anschließend an das Abkochen der Baumwolle mit Soda bzw. an den Bleichprozeß, technisch so leicht durchführbar, daß irgendwelche Schwierigkeiten aus diesen Operationen nicht zu besorgen sind.

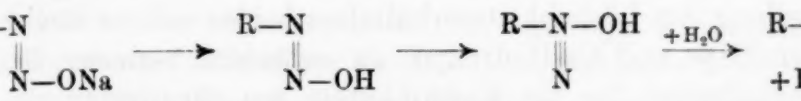
Als alkalibindende Salze kommen außer Tonerdesalzen und dergleichen z. B. in Betracht: $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4Cl oder Acetate, ferner $NaHCO_3$ und sonstige billige technische Produkte, deren Wirkungsweise sich ohne weiteres daraus ergibt, daß das Ätznatron nahezu quantitativ mit den betreffenden Salzen unter Bildung der entsprechenden Na-Salze und Abscheidung der schwächeren Basen reagiert. Beim nachfolgenden Waschen ist das überschüssige anorganische Salz leicht aus dem Gewebe zu entfernen, ohne daß, wie beim alten β-Naphthol-Grundierungsverfahren, wertvolle Substanzen in die Waschwässer geraten.

Bei der Untersuchung des Antidiazotates aus diazotiertem p-Nitranilin in seinem Verhalten gegenüber wäßrigen Lösungen der obengenannten anorganischen Salze wurde in Übereinstimmung mit dem Befund von Pechmann und Frobenius[1]) gefunden, daß wäßrige Chlorammoniumlösung die Umwandlung erheblicher Mengen des Antidiazotates in p-Nitranilin bewirkt, gemäß der Gleichung:



[1]) Ber. 28, 172 (1895).

Nach H. Bucherer und Wolff[1]) vollzieht sich die Umsetzung auf Grund einer hydrolytischen Spaltung gemäß dem Schema:



Wäßrige $MgCl_2$-Lösung und $CaCl_2$-Lösung zerlegen in sehr geringem Grade, wie experimentell gefunden wurde, das Antidiazotat des p-Nitranilins in analoger Weise unter Bildung von p-Nitranilin.

Durch Wasser wurde das Antidiazotat in der Hitze (etwa 100°) allmählich in p-Nitrophenol umgewandelt, eine Reaktion, die mit einer Beobachtung von Thiele und Lachmann[2]) über die Spaltung des „Isonitrodiazobenzols" durch Wasserdampf übereinstimmt.

Benutzt man bei dem ersterwähnten Verfahren (vgl. S. 227 ff.), um die vorzeitige Farbstoffbildung zu verhüten, solche Salze zur Farbstoffentwicklung, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit erst in der Hitze wirksam werden — z. B. Gips oder Ammoniummagnesiumphosphat —, so ergeben sich für den Entwicklungsprozeß, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, andere unerwünschte Schwierigkeiten, indem die Kupplung zu träge und unvollständig erfolgt, womit die Möglichkeit für störende Nebenreaktionen gegeben ist.

Während Magnesiumammoniumphosphat von der Formel $MgNH_4PO_4$, $6H_2O$, dessen Löslichkeit in kaltem Wasser bis zu 0,5 g/Liter beträgt, zur Farbstoffentwicklung sich als unbrauchbar erwies, erschien Gips deshalb schon für die Bindung von Ätzalkali geeigneter, weil derselbe unter entsprechenden Bedingungen sehr wohl imstande ist, mit Natronlauge in Reaktion zu treten. Die Umsetzung:

$$CaSO_4 + 2\,NaOH \rightleftarrows Ca(OH)_2 + Na_2SO_4$$

ist ein umkehrbarer Vorgang, der (von rechts nach links) als Kaustifikation von Na-Sulfat aufzufassen ist. Dieser Prozeß ist am Beispiel des K_2SO_4 von Ignaz Herold[3]) eingehend

[1]) Ber. 42, 882 (1909).
[2]) Ber. 28, 173 (1895), Fußnote.
[3]) Zs. f. Elektrochem. 1905, 417.

studiert und es sind die Bedingungen erkannt worden, die für die Erzielung einer möglichst großen KOH-Ausbeute günstig sind. Wie auch die der Abhandlung entnommene graphische Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse beider schwer löslichen Körper (Gips und Ca-Hydroxyd) zu erläutern vermag, liegen die Verhältnisse für die Kaustifikation am günstigsten, wenn man mit verdünnten Lösungen von 0,1—0,2-normal bei tiefen Temperaturen (etwa 0°) arbeitet, wobei die Ausbeute an Ätznatron zu etwa 40% angegeben wird. Hieraus läßt sich folgern, daß für den entgegengesetzten Zweck, nämlich für die Abstumpfung der Natronlauge durch Gips, die für die Kaustifikation ungünstigsten Verhältnisse gewählt werden müssen. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß auch unter den günstigsten Bedingungen die Abstumpfung der Natronlauge durch Gips in nicht genügend hohem Grade erfolgt.

Besonders eingehend wurde die Entwicklung des durch seinen schönen Alizarinton ausgezeichneten Farbstoffs aus dem Antidiazotat des p-Nitro-o-anisidins und β-Naphthol untersucht. In analoger Weise wurden für das Rot aus β-Naphthol, das Braun aus Sulfanilsäure-diazo-m-Phenylendiamin und für das Schwarz aus „Nigrogen B“ (alle mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins entwickelt) die geeigneten Bedingungen für die Herstellung haltbarer Nitrosamindruckfarben sowie für die Entwicklung der Kombinationen mit Hilfe obengenannter anorganischer Salze festgestellt.

IV. Zusammenfassende theoretische Betrachtungen über den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit

Den im vorstehenden beschriebenen Versuchen liegt die wichtige Tatsache zugrunde, daß sich das Antidiazotat des p-Nitranilins unter geeigneten Bedingungen ebensogut wie das Diazoniumchlorid als Diazokomponente verwenden läßt, und zwar nicht nur, wie oben beschrieben, zur Entwicklung von Azofarbstoffen auf der Faser, sondern auch für die Darstellung der in der Regel wasserlöslichen Azofarbstoffe außerhalb der Faser.

Die im Anfang des experimentellen Teils vorliegender Arbeit geschilderten Versuche (vgl. S. 215 ff.) zeigen zunächst am Beispiel verschiedener Naphtholsulfonsäuren, daß die Farbstoff-

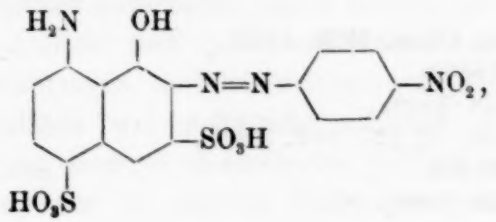
bildung mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins, wenn auch langsamer als beim weit energischer wirkenden Diazoniumchlorid, sehr gut möglich ist. Allerdings bedarf es der Wahl des geeigneten Reaktionsmediums (sehr geringe Ätzalkalität und mäßige Sodaalkalität) bei der Anwendung höherer Temperaturen bis zu 100°, falls die Farbstoffbildung innerhalb kurzer Zeit vollständig vor sich gehen soll.

Die antidiazotatische Kupplung läßt sich weiter auch auf Naphthylamin- und Aminonaphtholabkömmlinge ausdehnen (vgl. S. 217), verläuft jedoch bei Naphthylaminen träger als mit Naphtholen, während die Aminonaphtholabkömmlinge sich den Naphtholderivaten anschließen.

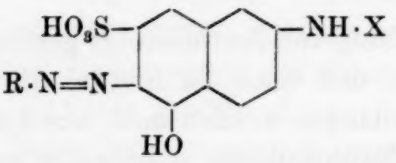
Ein Vorteil bei der Anwendung von Antidiazotat gegenüber Diazoniumchlorid besteht darin, daß man, da hierbei die Umsetzung in alkalischer Lösung vollzogen werden muß, aus Aminonaphtholen lediglich auf der Naphtholseite gekuppelte reine Oxyazofarbstoffe erzeugen kann, während man bei der Verwendung von Diazoniumsalzen stets Gefahr läuft, daß bis zu einem gewissen Grade auf der Aminoseite Kupplung eintritt, so daß der Oxyazofarbstoff durch geringe Mengen von Aminoazofarbstoff verunreinigt wird.

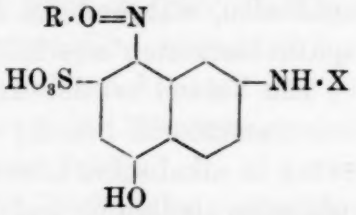
Am Beispiel der K-, J- und γ-Säure ist der Einfluß verschiedener Alkalität auf die antidiazotatische Farbstoffbildung genauer studiert worden. Bei diesen Untersuchungen wurde besondere Aufmerksamkeit den beiden Säuren J- und γ-Säure geschenkt, nachdem Vorversuche Anzeichen dafür ergeben hatten, daß die Kupplung mit diesen Säuren zu anderen Farbstoffen führt, als sie mit der entsprechenden Diazoniumverbindung zu erhalten sind.

Man gewinnt in sodaalkalischer Lösung mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins aus K-Säure (1,8,4,6-Aminonaphtholdisulfonsäure) anscheinend einen einheitlichen o-Oxyazofarbstoff der Konstitution:

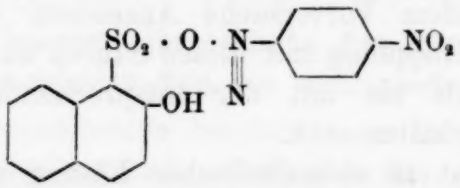


während γ-(2,8,6-) und J-(2,5,7-Aminonaphtholsulfon-)säure unter denselben Bedingungen den interessanten Reaktionsverlauf der gleichzeitigen Bildung von o- neben p-Oxyazofarbstoff zeigen. Während diese Untersuchungen im Gange waren, veröffentlichte E. Wanner[1]) ähnliche Beobachtungen, die er bei der Umsetzung der Diazoniumverbindung aus Aminoazobenzoldisulfonsäure mit J-Säure machte. Aus dem uneinheitlichen Verlauf der Kupplung in sodaalkalischem Medium zog Wanner den Schluß, daß sich neben dem o-Oxyazofarbstoff (I) ziemliche Mengen p-Oxyazofarbstoff (II) gebildet hatten:

I 

II 

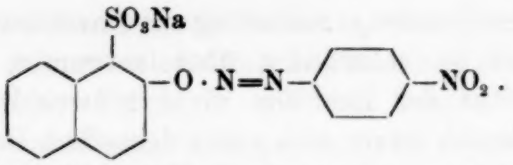
Besonderes Interesse bietet das Verhalten der 2,1-Naphtholsulfonsäure[2]) gegenüber Antidiazotaten. Diese Säure ist, wie H. Th. Bucherer und E. Sonnenburg[3]) und später im Anschluß daran Bucherer und C. Tama[4]) durch Umsetzungen mit diazotiertem p-Nitranilin feststellten, ohne Abspaltung der Sulfogruppe nicht kupplungsfähig. So entsteht z. B. mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in salzsaurem Medium ein Diazoniumsalz, wobei die 2,1-Naphtholsulfonsäure lediglich als Säurekomponente fungiert, d. h. ein Diazoniumsulfonat[5]) der Formel:



dagegen eine Diazooxyverbindung[6]) bei der Kupplung sodaalkalischer, besser bicarbonatischer Lösung, indem Substitution des H-Atoms der OH-Gruppe stattfindet.

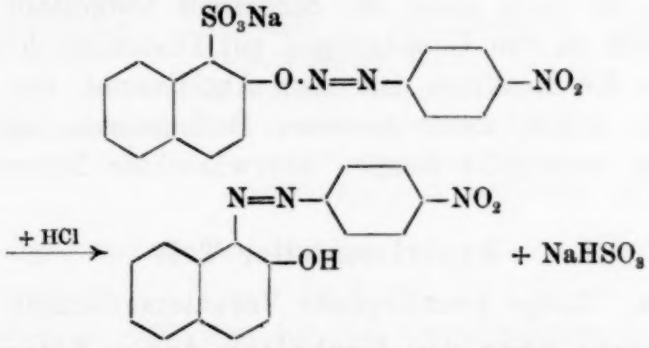
---

[1]) Zs. f. Ang. Chem. **1925**, 516 ff.
[2]) D. R. P. 74699.
[3]) Ber. **42**, 48 (1909).
[4]) Dies. Journ. [2] **127**, 39 ff. (1930).
[5]) D. R. P. 93305.
[6]) Ber. **42**, 48 (1909).



Es ist dies ein äußerst labiler Körper, der sich in Gegenwart von Mineralsäure (HCl) unter Abspaltung der Sulfogruppe augenblicklich in Pararot umlagert.

Im Anschluß an die eingehenden Untersuchungen von Bucherer und Tama über diesen Diazooxykörper gelang es uns, eine neue, einfache maßanalytische Bestimmungsmethode der 2,1-Säure auszuarbeiten: Die Kupplung in bicarbonatischem Medium schließt sowohl die bereits durch Soda deutlich bewirkte Umlagerung des diazotierten p-Nitranilins zu Antidiazotat als auch die in mineralsaurem Medium stattfindende Bildung von Diazoniumsulfonat vollständig aus. Unsere Versuche (vgl. S. 244 ff.) zeigen, daß einerseits beim Kuppeln in bicarbonatischer Lösung die Entstehung der Diazooxyverbindung aus dem Diazoniumchlorid und der 2,1-Säure und daß andererseits in mineralsaurer Lösung die Umlagerung dieser Diazooxyverbindung zu Pararot, gemäß dem Schema:



quantitativ verläuft, so daß diese Umsetzungen als Grundlage für die Ausgestaltung einer raschen und sicheren Methode zur maßanalytischen Bestimmung der 2,1-Säure geeignet sind (vgl. S. 247).

Es wurde ferner untersucht (vgl. S. 252 ff.), ob die Diazoniumchloride des Anilins und p-Nitro-o-Anisidins mit 2,1-Säure beim Zusammenbringen in bicarbonatischer Lösung ähnlich zu reagieren vermögen wie p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Bei dieser Umsetzung lieferte diazotiertes p-Nitro-o-anisidin einen Zwischenkörper, der in seinem Verhalten und seinen Eigen-

schaften mit der Diazooxyverbindung aus diazotiertem p-Nitranilin und 2,1-Säure so vollständig übereinstimmte, daß an dem analogen Verlauf der Reaktion nicht gezweifelt werden kann. Diazotiertes Anilin setzte sich unter denselben Bedingungen mit 2,1-Säure viel langsamer um. Ob der nach geraumer Zeit in der Reaktionsflüssigkeit in Lösung befindliche gelbe Körper, der mit HCl sofort den Farbstoff Anilindiazo-β-Naphthol lieferte, tatsächlich die entsprechende Diazooxyverbindung darstellt, läßt sich zwar vermuten, aber noch nicht mit Sicherheit behaupten.

In Parallele zu den Untersuchungen von Bucherer und Tama[1]) über die Umsetzungen zwischen p-Nitrobenzol-Diazoniumchlorid und 2,1-Säure in wäßrigen Lösungen bei neutraler und verschieden starker alkalischer Reaktion wurden Versuche ausgeführt, die zeigen sollten, ob das Antidiazotat des p-Nitranilins in ähnlicher Weise reagiert wie das entsprechende Diazoniumchlorid.

Diese Versuche weisen insofern einen ähnlichen Verlauf der Umsetzungen mit 2,1-Säure auf, als das gleiche Endprodukt, nämlich das „Lösliche Gelb I“[2]) erhalten wird. Ob dabei als Zwischenprodukt die Diazooxyverbindung entsteht, worauf die Versuche in bicarbonatischer Lösung (vgl. S. 251 ff.) hindeuten, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden. Im Vergleich zu den Umsetzungen mit Diazoniumchlorid vollzieht sich die Reaktion mit dem Antidiazotat viel weniger einheitlich, indem unter gewissen Bedingungen (vgl. S. 252) gleichzeitig erhebliche Mengen unerwünschter Nebenprodukte entstehen.

Experimenteller Teil

A. Einige grundlegende Voruntersuchungen

I. Übersicht über das Verhalten des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids und des p-Nitro-anti-diazobenzol-Natriums gegenüber Naphthol-, Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfonsäuren.

Die in diesem Kapitel[3]) aufgeführten Versuche geben einen Überblick über Art und Umfang der Kupplungsreaktionen

[1]) A. a. O.

[2]) Bucherer u. Tama, a. a. O.

[3]) Möhlau-Bucherer, Farbenchem. Prakt. 1926, S. 120 ff., 71 ff. u. 85 ff.

des p-Nitro-anti-diazobenzol-Natriums, des „Nitrosaminrots“[1]) der Technik mit einer Anzahl bekannter Sulfonsäuren. Sie ermöglichen einen Vergleich mit den bekannten Reaktionen des äußerst reaktionsfähigen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids, (des „Azophorrots“[2]) der Technik).

Die obengenannten als Azokomponenten dienenden Säuren wurden mit wenig Wasser und unter Zusatz der weiter unten genannten Reagenzien mit so viel Tropfen einer etwa gesättigten Lösung des Antidiazotats (1 g auf 15 ccm Wasser) versetzt, daß die Azokomponente wie üblich stets in geringem Überschuß verblieb. Das gleiche gilt für die Parallelversuche mit der Diazoniumlösung. Die Tüpfelproben auf Fließpapier mit R-Salz oder Naphthylendiaminlösung, wobei ein roter bzw. schwarzer Azofarbstoff entsteht, erfolgten in bekannter Weise behufs Feststellung, ob die Umsetzungen quantitativ verlaufen waren.

Die Azokomponenten wurden unter folgenden Bedingungen zur Einwirkung gebracht, wobei in den Fällen der antidiazotatischen Kupplungen bei Temperaturen bis etwa 90° und höher gearbeitet wurde.

1. Antidiazotat in ätzalkalischer etwa 10prozent. Lösung
2. „ „ sodaalkalischer Lösung
3. „ „ acetatischer Lösung
4. Diazoniumchlorid in bicarbonatischer Lösung
5. „ „ acetatischer Lösung
6. „ „ etwa 3prozent. salzsaurer Lösung.

Bei der antidiazotatischen Kupplung wird 1 Mol. NaOH, bei der Umsetzung mit Diazoniumchlorid je 1 Mol. HCl in Freiheit gesetzt, so daß sich für die obengenannten 6 Fälle hinsichtlich der Beschaffenheit des Reaktionsmediums folgendes ergibt:

1. Ätzalkali + etwas Ätzalkali: ätzalkalisch
2. Soda + etwas Ätzalkali
3. Acetat + etwas Ätzalkali
4. Bicarbonat + etwas CO_2
5. Acetat + etwas Essigsäure
6. Salzsäure + etwas Salzsäure: salzsauer.

---

[1]) Vgl. S. 202.
[2]) Vgl. S. 202.

1. Zur Kupplung verwendete Naphtholsulfonsäuren

Säure	Ort der normalen Kupplung
2,1-Naphtholsulfonsäure[1])	—
2,6- „	1-Stellung
2,8- „	1- „
1,4,7-Naphtholdisulfonsäure	2- „
1,3,6- „	2- „
2,3,6- „	1- „
2,6,8- „	1- „

Es entstehen rote bis gelbrote o- bzw. p-Oxyazofarbstoffe, von denen sich die ersteren durch größere Schwerlöslichkeit auszeichnen. Beide Arten von Farbstoffen zeigen in konzentrierter Schwefelsäure rote Lösungsfarbe, die beim Verdünnen mit Wasser charakteristisch nach Gelb umschlägt. Am schnellsten erfolgen die „normalen“ Kupplungen mit Diazoniumchlorid (vgl. Nr. 4 und 5), etwas langsamer im Falle 6. Die Reaktionen mit Antidiazotat verlaufen alle wesentlich langsamer als die mit dem sehr reaktionsfähigen Diazoniumsalz; doch erfolgt die Farbstoffbildung in den Fällen 2 und 3 ziemlich rasch beim Erwärmen (auf 90°), und zwar quantitativ und ohne störende Nebenerscheinungen. Im Falle 1 wirkt das reichlich anwesende freie Ätzalkali schon so stark hemmend, daß selbst in der Wärme nur eine unvollständige Farbstoffbildung bemerkbar ist.

Von den isomeren Sulfonsäuren kuppelt, wie zu erwarten, die 2,6-Säure mit dem Antidiazotat rascher als die 2,8-Säure; die 2,3,6-Säure rascher als die 2,6,8-Säure. Einen Sonderfall stellt die 2,1-Säure dar, die in den Spezialuntersuchungen des Teiles C eine wesentliche Rolle spielt. Sie vermag nur unter Abspaltung der Sulfogruppe zu kuppeln. Diese hydrolytische Spaltung wird in geringem Grade durch Erhitzen mit Wasser, bedeutend schneller durch Mineralsäuren in der Hitze bewirkt. Daher tritt im schwach alkalischen Medium bei antidiazotatischer Kupplung in der Wärme nur in bescheidenem Ausmaß Farbstoffbildung (zu Pararot) ein.

---

[1]) Spurenweise als β-Naphthol durch voraufgehende hydrolytische Abspaltung der Sulfogruppe.

2. Zur Kupplung verwendete Naphthylaminsulfonsäuren

Säure	Ort der Kupplung
1,2-Naphthylaminsulfonsäure	4-Stellung
1,4- „	2- „
1,6- „	4- „
1,7- „	4- „
2,6- „	1- „
2,8- „ (es entsteht zunächst Diazoaminoverbindung)	1- „ (kuppelt schwer)
1,4,6-Naphthylamindisulfonsäure	2-Stellung
1,4,7- „	2- „
2,4,7- „	1- „ (kuppelt schwer)
2,4,8- „ (Es entsteht nur Diazoaminoverbindung)	

Bekanntlich reagieren diese Säuren, im Gegensatz zu den Naphtholsulfonsäuren, mit Diazoniumchlorid am leichtesten in schwachsaurer Lösung unter Bildung der o- bzw. p-Aminoazofarbstoffe, die beim Verdünnen ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser nicht den für die Naphtholfarbstoffe kennzeichnenden Farbumschlag nach Gelb zeigen. Wie zu erwarten, machen sich bei einigen Säuren sterische Hinderungen bemerkbar; ganz besonders auffallend bei der 2,4,8-Säure, die nur eine Diazoaminoverbindung zu bilden vermag, daran erkennbar, daß ihre violette ätzalkalische Lösung mit Mineralsäure nach Blaßgelb umschlägt. Durch 80prozent. Schwefelsäure lassen sich Diazoaminoverbindungen wieder in ihre Azo- und Diazokomponenten spalten.

Die Kupplung mit der Diazoniumlösung vollzieht sich bei den Monosulfonsäuren rascher als bei den Disulfonsäuren. Die antidiazotatischen Kupplungen verlaufen merklich träger bei den Naphthylamin- als bei den Naphtholsulfonsäuren, und zwar unter den Bedingungen 2 und 3 (Soda und Acetat), bei Zimmertemperatur deutlich erst nach etwa 12 Stunden, bedeutend rascher in der Wärme, jedoch vollständig nur innerhalb von 1—2 Stunden.

3. Zur Kupplung verwendete Aminonaphtholsulfonsäuren

Säure		Ort der Kupplung OH-Seite	Ort der Kupplung NH_2-Seite
1,5,7-Monosulfonsäure	M	6-Stellung	4-Stellung
1,8,4- „	S	7- „	2- „
2,3,6- „	R	4- „	1- „

Säure	Ort der Kupplung OH-Seite	NH_2-Seite
2,5,7-Monosulfonsäure J	6(8)-Stellung	1-Stellung
2,5,7-Phenyl-J-Säure	6- „	1- „
2,8,6-Monosulfonsäure γ	7(5)- „	1- „
1,8,3,6-Disulfonsäure H	7- „	2- „
1,8,4,6- „ K	7- „	2- „

Je nach der Beschaffenheit des Reaktionsmediums verläuft die Farbstoffbildung in der theoretisch vorauszusehenden Weise[1]), indem im allgemeinen unter den extremen Bedingungen 1 bzw. 6 ausschließlich die auf der Naphthol- bzw. auf der Naphthylaminseite gekuppelten Monoazofarbstoffe entstehen, die sich durch ihre Farbumschläge gegenüber starken und schwachen Säuren und Alkalien deutlich unterscheiden lassen. Die zwischenliegenden Fälle 2—5 liefern meist wechselnde Gemische der beiden isomeren Farbstoffe derart, daß beim Übergang von 2 nach 5, zumeist in stetiger Stufenfolge, der zunächst überwiegende Naphtholfarbstoff zugunsten des Naphthylaminfarbstoffs abnimmt, bis endlich der letztere in überwiegender Menge vorhanden ist. Die Aufgüsse der gelösten Farbstoffe zeigen deutlich das Bild einer Skala vom Oxyazo- bis zum Aminoazofarbstoff über das Gebiet der Mischungen beider Farbstoffarten. Während bei der antidiazotatischen Kupplung in Soda- und Bicarbonatlösung fast ausschließlich Oxyazofarbstoff nachweisbar ist, werden bei der acetatischen Kupplung mit Antidiazotat und bei der bicarbonatischen Umsetzung mit Diazoniumlösung steigende Mengen des Aminoazofarbstoffs deutlich erkennbar. Die Kupplungsenergie ist bei den Aminonaphtholsulfonsäuren erheblich größer als bei den Naphthylaminsulfonsäuren, die Geschwindigkeit der antidiazotatischen Kupplung tritt aber wiederum hinter derjenigen mit Diazoniumverbindung zurück.

Für die folgenden Versuche wurde mit einer n/10-Lösung des Antidiazotats aus p-Nitranilin gearbeitet, die wegen der bei längerem Stehen allmählich eintretenden Zersetzung nach Bedarf in kleinen Mengen bereitet wurde. Die Lösung reagierte neutral.

Verhalten des Antidiazotats in verschiedenen Lösungsmitteln: In wäßriger Lösung zeigt die Verbindung Zersetzungserscheinungen, die sich durch Abscheidung brauner volu-

[1]) Vgl. Möhlau-Bucherer, a. a. O.

minöser Flocken zu erkennen geben; gleichzeitig läßt sich eine langsame Abnahme des Kupplungsvermögens feststellen.

Versetzt man die Antidiazotatlösung mit den nachfolgenden Reagenzien, so zeigen sich bei Zimmertemperatur folgende Erscheinungen:

Na_2CO_3	ziemlich reichlich braune Flocken
Na-Acetat . . .	„ „ „ „
NaOH	geringe Trübung
$NaHCO_3$ . . .	reichlich u. schnell gelbe Flocken
$CaCl_2$	„ „ „ rötliche „
$MgCl_2$	„ „ „ braune „

Die zum Teil stark gelb gefärbten Lösungen der letzten 3 Versuche wurden nach einer Woche filtriert und weiter untersucht. Innerhalb dieser Zeit war die Ausflockung stärker geworden, dann aber zum Stillstand gelangt.

Die Reaktion auf Phenolphthaleinpapier war in der wäßrigen $NaHCO_3$-Lösung schwach alkalisch geworden, während die Lösungen mit Zusatz von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ neutral reagierten.

Die von den Zersetzungsprodukten abfiltrierten Lösungen wurden auf p-Nitranilin untersucht:

H_2O (neutral) . . .	kein p-Nitranilin
$NaHCO_3$	„ „
$CaCl_2$	Spuren von p-Nitranilin
$MgCl_2$	ziemlich reichlich p-Nitranilin.

Bei der Probe auf salpetrige Säure bzw. Nitrit mittels Jodkaliumstärkepapier zeigte nur die mit Essigsäure angesäuerte wäßrige Lösung eine schwache Blaufärbung.

Unzersetzt gebliebenes Antidiazotat ließ sich (mit essigsaurer Lösung von 1,8-Naphthylendiamin) ebenfalls nur noch in der wäßrigen Lösung durch die deutliche Kupplung zu einem schwarzen Farbstoff nachweisen.

Wurde eine wäßrige Antidiazotatlösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Kupplungsfähigkeit erhitzt, so ließ sich in dem angesäuerten Filtrat deutlich salpetrige Säure und in geringen Mengen p-Nitrophenol feststellen, neben reichlichen Mengen amorpher Flocken, die in verdünnter Natronlauge erst beim Erhitzen, dagegen in Alkohol und Pyridin auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich waren.

Kupplungsfähigkeit in wäßrigen Lösungen von unterschiedlicher Alkalität: Die Lösung des Antidiazotats

wurde jeweils mit den nachfolgenden Reagenzien versetzt und hierauf bei Zimmertemperatur in R-Salzlösung gegossen, wobei Gelegenheit zur Bildung des roten Farbstoffs p-Nitranilin-diazo-R-Salz gegeben wurde. Die Versuche zeigten, daß mit steigender Alkalität der Lösung in der Reihenfolge: Bicarbonat, Soda, Natronlauge die Kupplungsfähigkeit des Antidiazotats verringert wird. Bicarbonat, das gegenüber Ätznatron abstumpfend wirkt (Bildung von Soda), vermag — im Vergleich zur rein wäßrigen Lösung — die Kupplungsfähigkeit zu erhöhen, während schon geringe Mengen an Natronlauge (1 Tropfen 45prozent. Lauge auf etwa 5 ccm Lösung) stark kupplungshemmend wirken.

Zerlegung des Antidiazotats durch Ammoniumchloridlösung: 2 g Antidiazotat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 30 ccm gesättigter NH_4Cl-Lösung (26prozent.) versetzt. Es trat rasch eine gelbe Trübung ein, die sich nach 2 Tagen zu einem gelben Bodenkörper (1 g) verdichtet hatte. Hieraus wurden 0,3 g einer dunkelfarbigen, in Wasser nahezu unlöslichen Substanz gewonnen, die sich in verdünntem alkoholischen Alkali mit violetter Farbe löste und beim Erkalten in blauvioletten Nadeln ausfiel. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um den in geringer Menge entstandenen Diazoaminokörper.[1]) Aus dem heißen Filtrat von den 0,3 g fielen beim Erkalten 0,6 eines gelben, krystallinischen Körpers aus, der sich als p-Nitranilin (Schmp. 147°) erwies.

Das von dem gelben Körper erhaltene Filtrat, das beim Ansäuern einer Probe deutlich die HNO_2-Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier zeigte, wurde auf dem Dampfbad erhitzt. Nach einem Tag war das gesamte Antidiazotat verschwunden, dafür aber noch eine weitere Menge p-Nitranilin entstanden.

Somit geht das Antidiazotat in wäßriger NH_4Cl-Lösung langsam in der Kälte, ziemlich rasch in der Wärme, unter Abspaltung von salpetriger Säure vorwiegend in p-Nitranilin über.

Hinderung der Zersetzung wäßriger Antidiazotatlösung durch Ätznatron: 6 ccm der n/10-Antidiazotatlösung wurden mit 5 Tropfen einer elffach normalen Natronlauge

[1]) Pechmann u. Frobenius, Ber. 28, 172 (1895); Bucherer u. Wolff, Ber. 42, 884 (1909).

versetzt, so daß eine NaOH-Konzentration entsprechend 16 g in einem Liter Lösung erzielt wurde (vgl. die Tabelle zu den Ätznatronkonzentrationsversuchen auf S. 225). Die Lösung hielt sich bei Zimmertemperatur 8 Tage lang gut, ohne daß das Kupplungsvermögen nachließ. Erst nach Verlauf dieser Zeit zeigte sich eine spurenhafte Bildung brauner Flöckchen, während sich die neutrale Antidiazotatlösung unter denselben Bedingungen innerhalb weniger Stunden unter Abscheidung brauner, voluminöser Flocken veränderte. Dieser Befund ist deshalb wesentlich, weil er die Herstellungsmöglichkeit einer Nitrosamindruckfarbe (vgl. unten) sichert. Die für die Kupplungshemmung zum Zwecke der Haltbarmachung der Druckfarbe (vgl. S. 224) notwendige Ätznatronkonzentration liegt weit oberhalb derjenigen, die zur Verhütung der Zersetzung des Antidiazotats erforderlich ist.

III. Verhalten des α- und β-Naphthols und einiger Derivate beim Zusammenbringen mit p-Nitro-anti-diazobenzol-Na und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in neutraler und essigsaurer wäßriger Lösung

Diese Versuche sollen einen Überblick geben über das Kupplungsvermögen einiger Naphthole und deren Abkömmlinge α-Naphthol, β-Naphthol, 2-Aceto-1-naphthol, Naphthol AS (Anilid der 2,3-Oxynaphtoesäure), Naphthol AS—G, von denen β-Naphthol und Naphthol AS für die folgenden Spezialuntersuchungen zweier Rotkombinationen herangezogen worden sind.

Reaktionsbedingungen:

1. Mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur.

2. Mit p-Nitro-anti-diazobenzol-Na in neutraler wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur und in der Hitze bei etwa 90°.

Die Versuche wurden, wie im Kapitel I beschrieben, ausgeführt, die Azokomponenten in geringem Überschuß angewendet.

Bei β-Naphthol, Naphthol AS und Naphthol AS—G verlaufen die Kupplungen mit beiden Diazokomponenten normal unter Ausflockung gelbstichig- bis blaustichig-roter Monoazofarbstoffe. Naphthol AS—G kuppelt von den genannten 3 Substanzen mit Antidiazotat am raschesten, während mit Diazo-

niumsalz β-Naphthol zum bekannten Pararot am raschesten, und zwar momentan, kuppelt. Wie zu erwarten, erfolgen die Umsetzungen mit Diazoniumchlorid bedeutend rascher; doch vollziehen sich bei normaler Farbstoffbildung die Kupplungen mit Antidiazotat, besonders in der Wärme, erfreulich glatt α-Naphthol und 2-Aceto-1-Naphthol zeigen hierbei auffallende Abweichungen des Reaktionsverlaufs.

Während α-Naphthol mit Diazoniumchlorid momentan normal kuppelt, entsteht mit Antidiazotat zunächst ein rötlichvioletter Körper, der mit Salzsäure nach Blau umschlägt. Durch Erhitzen mit Ätznatron tritt Umwandlung in das blaue Alkalisalz des normalen Farbstoffs ein, das mit Salzsäure nach Rotbraun umschlägt.

Aus 2-Aceto-1-Naphthol, das mit Diazoniumchlorid träge zum normalen blaustichig roten Farbstoff kuppelt, entsteht mit Antidiazotat in der Wärme rasch ein schmutzig-blauvioletter Körper, der beim Kochen mit Ätznatron sich nicht verändert und sich als recht beständig erweist.

Im Anschluß an diese Anomalien sei auch des eigenartigen Verhaltens seitens des p-Phenylendiamins gegenüber p-Nitro-anti-diazobenzol-Na bei der Umsetzung in sodaalkalischer und acetatischer Lösung gedacht. Während sich p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von p-Phenylendiamin rasch zersetzt, wobei das Diamin katalytisch zu wirken scheint, bilden sich mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins in der Kälte sowie in der Wärme unter den genannten Bedingungen bräunliche, bläulich schimmernde Kryställchen, die in Wasser wenig, in Äther gering, in Alkohol und Benzol leicht mit brauner Farbe löslich sind und noch näher untersucht werden sollen.

B. Spezialuntersuchungen an den aus Antidiazotaten dargestellten wasserunlöslichen Azofarbstoffen

IV. Wasserunlösliche rote Azofarbstoffe

1. Kombination von p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit β-Naphthol

a) Verhalten des β-Naphthol-Natriums in wäßriger Lösung und in Gegenwart anorganischer Salze

Das β-Naphthol-Na wurde zunächst für sich allein den chemischen Einwirkungen unterworfen, denen es später in

Mischung mit dem Antidiazotat zum Zwecke der Farbstofferzeugung ausgesetzt wurde.

Die folgenden Versuche wurden mit n/10-β-Naphtholatlösung ausgeführt, indem 1 Gew.-Teil β-Naphthol mit 0,5 Vol.-Teilen 11 fach normaler Natronlauge gelöst und die Lösung auf 50 Teile mit Wasser aufgefüllt wurde. Es ist darauf zu achten, daß etwas Naphthol als Bodenkörper zurückbleibt, von dem man abfiltriert, damit sich kein Überschuß an Natronlauge in der Lösung befindet, die nur Naphtholat enthalten soll.

Verhalten der Lösung beim Stehen bei Zimmertemperatur: Es trat allmählich eine Färbung der anfangs klaren Lösung über Grün nach Braun ein. Innerhalb von 8 Tagen war der Oxydationsprozeß bis zur Abscheidung bräunlicher Flocken gediehen. Die Lösung ist demnach nur beschränkt haltbar.

Verhalten bei Gegenwart von Ätznatron: 6 ccm der Lösung wurden mit 5 Tropfen 11 n-NaOH versetzt. Bei Zimmertemperatur hielt sich die Lösung 8 Tage lang gut. Nach Verlauf dieser Zeit wurde eine schwache Gelbfärbung und spurenhafte Trübung, verursacht durch beginnende oxydative Zersetzung, beobachtet, während das Kupplungsvermögen nicht merklich beeinträchtigt war. Dieser Versuch entspricht dem in derselben Weise mit Antidiazotatlösung ausgeführten und zeigt die gute Verwendbarkeit des β-Naphthols für eine haltbare Nitrosamindruckfarbe (vgl. S. 226).

Verhalten der ätzalkalischen Naphtholatlösung beim Zusatz von $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4Cl im Überschuß: Je 6 ccm obiger Naphtholatlösung wurden mit 5 Tropfen 11 n-NaOH und darauf mit der Lösung des anorganischen Salzes im Überschuß versetzt.

$CaCl_2$: weißer, flockiger Niederschlag. Aus dem kalten Filtrat schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure eine geringe Spur freien Naphthols aus. Nach dem Filtrieren in der Hitze fiel beim Abkühlen und Ansäuern des Filtrats ein kräftiger β-Naphtholniederschlag. Der Filterrückstand bestand aus $Ca(OH)_2$ und β-Naphthol.

$MgCl_2$: Weißer, zum Teil feinflockiger Niederschlag. Das kalte Filtrat blieb beim Ansäuern klar, enthielt jedoch noch etwas freies Naphthol. Nach dem Filtrieren in der Hitze und

Ansäuern fiel aus dem erkalteten Filtrat reichlich Naphthol aus. Der Filterrückstand bestand aus Naphthol und $Mg(OH)_2$.

NH_4Cl: Unter raschem Ausfallen freien Naphthols war bereits in der Kälte starker Ammoniakgeruch wahrnehmbar.

Da sich das durch diese Salze ausgeschiedene β-Naphthol bei der Farbstoffbildung in dem Maße wieder nachlöst, wie es verbraucht wird, so ist eine Störung beim Entwicklungsprozeß von seiten jener Salze nicht zu befürchten, wie sich später auch gezeigt hat.

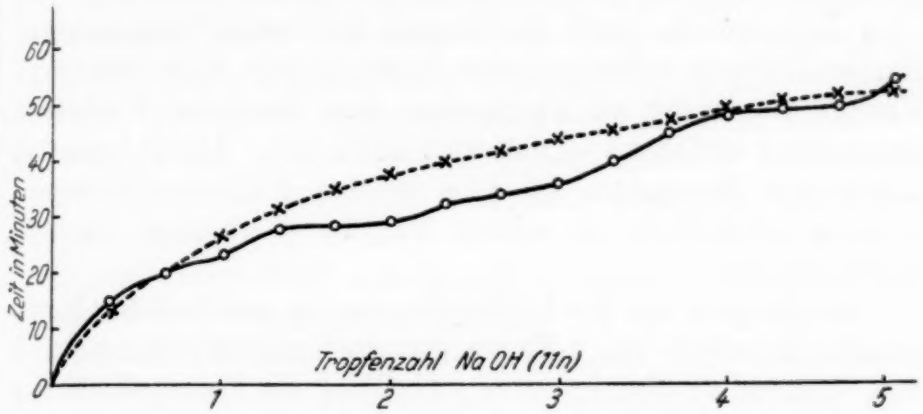
b) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron auf ein molekulares Lösungsgemisch beider Azofarbstoffkomponenten im Hinblick auf die Haltbarmachung der Druckfarbe

Die Bildung von Pararot aus p-Nitro-anti-diazobenzol-Na und β-Naphthol-Na vollzieht sich in der Weise, daß für jedes Farbstoffmolekül 2 Mole NaOH in Freiheit gesetzt werden. Wird z. B. mit n/10-Lösungen gearbeitet, so entstehen bei der vollständigen Umsetzung von je 1 Liter beider Komponenten 8 g NaOH, d. h. das Reaktionsgemisch wird im Höchstfall um 4 g Ätznatron je Liter angereichert. Bei der Kupplung mit Aminen dagegen entsteht jedesmal nur 1 Mol freies NaOH für jedes Farbstoffmolekül, so daß die Reaktionsflüssigkeit in geringerem Maße an NaOH angereichert wird.

Die Versuchsreihe (vgl. unten) wurde in der Weise angesetzt, daß zu je 6 ccm einer Lösung, die durch Mischen von je 3 ccm n/10-Lösung beider Komponenten erhalten wurde, durch tropfenweise Zugabe einer 11 n-NaOH von Fall zu Fall stetig steigende Mengen Ätznatron zugeführt wurden. Es wurde dann beobachtet, innerhalb welcher Zeit bei Zimmertemperatur Farbstoffbildung sichtbar wurde. In der graphischen Darstellung bedeuten die Punkte der ausgezogenen Kurve den bei der betreffenden NaOH-Konzentration zur abgelesenen Zeit festgestellten Beginn der Farbstoffbildung, die gestrichelte Linie die mutmaßliche Gestalt der in Anlehnung an die Versuchsdaten konstruierten theoretischen Kurve (vgl. S. 225).

Die in der graphischen Darstellung auf S. 225 wiedergegebenen Versuche wurden so ausgeführt, daß das Gebiet von 1—5 Tropfen zu 15 Stufen erweitert wurde, indem mit

einer auf $^1/_3$ verdünnten Natronlauge tropfenweise gearbeitet wurde. Zu je 3 ccm β-Naphtholatlösung wurde zunächst die jeweilige Tropfenzahl Natronlauge, dann erst die Antidiazotat-



lösung (3 ccm) zugefügt und von diesem Augenblick an die Zeit abgelesen. Auch hier war, wie durchgängig bei den Kupplungsversuchen, die Antidiazotatlösung gegenüber der Lösung der Azokomponente etwas schwächer hergestellt worden, damit die Diazokomponente Gelegenheit zur quantitativen Umsetzung fand.

Tabelle zu den Ätznatron-Konzentrationen des Reaktionsmediums

Tropfenzahl =	ccm 11 n-NaOH	g NaOH	ε ccm	g NaOH/1
1	0,05	0,02	6,05	3
2	0,10	0,04	6,10	7
3	0,15	0,06	6,15	10
4	0,20	0,08	6,20	13
5	0,25	0,10	6,25	16
6	0,30	0,12	6,30	19
7	0,35	0,14	6,35	22
8	0,40	0,16	6,40	25
9	0,45	0,18	6,45	28
10	0,50	0,20	6,50	31
11	0,55	0,22	6,55	34
12	0,60	0,24	6,60	36
13	0,65	0,26	6,65	39
14	0,70	0,28	6,70	42
15	0,75	0,30	6,75	44
20	1,00	0,40	7,00	57
30	1,50	0,60	7,50	80
40	2,00	0,80	8,00	100

Die graphische Skizze (vgl. Figur) zeigt, daß mit steigender Natronlaugekonzentration die Kupplungsgeschwindigkeit anfangs rasch, später langsamer abnimmt. Obwohl bei 5 Tropfen, entsprechend einer Konzentration des Reaktionsmediums von 16 g Ätznatron/L, nach 54 Minuten die ersten Spuren einer Farbstoffbildung wahrzunehmen waren, wurde doch erst nach Verlauf von mehr als 24 Stunden eine deutliche Farbstoffausflockung sichtbar, so daß mit etwa 16 g Ätznatron im Liter die 2prozent. Lösung beider Farbstoffkomponenten praktisch als einen Tag lang haltbar zu bezeichnen ist.

Bei Zugabe von 6—15 Tropfen war bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb von 8 Tagen geringe Farbstoffbildung sichtbar, während 20 Tropfen = 57 g NaOH/1 die Farbstoffbildung vollständig aufhielten, so daß während mehrerer Wochen keine Farbstoffbildung bemerkbar wurde.

Ein handelsfähiger Teig pflegt (vgl. unter „Rapid-Echt-Bordeaux B"), 20 prozent. an Farbstoff und mindestens 16 prozent. an Ätznatron zu sein, womit die Haltbarkeit eines solchen Handelsproduktes für unbeschränkte Dauer verbürgt erscheint.

An dieser Stelle sei als Beispiel die Untersuchung des „Rapidecht-Bordeaux B in Teig" der I.-G. eingeschaltet, das sich als ein unter ähnlichen Erwägungen hergestelltes Material für die Entwicklung eines blaustichigen Bordeaux erwies:

Rapidecht-Bordeaux B in Teig

Farbstoffgehalt des Teigs: Der Teig wurde in Wasser gelöst und durch schwaches Ansäuern mit 10 prozent. Essigsäure die Kupplung herbeigeführt. Der quantitativ ausgefallene Farbstoff wurde nach dem Aufkochen abfiltriert, gewaschen, getrocknet, gewogen: 0,4 g. Der Teig ist hiernach 20 prozent., die gemäß der Vorschrift auf das 10fache verdünnte Druckfarbe 2 prozent. an „Farbstoff" (Nitrosamin + Azokomponente).

Ätznatrongehalt des Teigs: 5 g Teig wurden mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt, davon je 20 ccm = 0,2 g Teig mit n/10-HCl titriert. Als Indicator diente Kongopapier, da der ausfallende Farbstoff die Verwendung eines gelösten Indicators ausschloß. Im Mittel an n/10-HCl verbraucht: 10,3 ccm,

entsprechend 0,04 g NaOH. Der Teig ist demnach 20 prozent. an Ätznatron und entspricht somit annähernd den experimentell ermittelten Konzentrationen.

Haltbarkeit der Druckfarbe: 1 g Teig wurde mit Wasser auf 10 ccm verdünnt, so daß diese, der Konzentration der Druckfarbe entsprechende Lösung 20 g NaOH im Liter enthielt. Innerhalb von 24 Stunden war deutliche Farbstoffbildung erfolgt. Die Druckfarbe ist demnach nur wenige Stunden haltbar und muß bald nach ihrer Bereitung verwendet werden.

Versuche mit Nitrosamin bei höheren Temperaturen: Während bei Zimmertemperatur und 16 g NaOH im Liter nach 24 Stunden bei etwa 30 g NaOH im Liter nach 7—8 Tagen nur eine geringe Farbstoffbildung zu erkennen war, und oberhalb 44 g NaOH im Liter sichtbare Kupplung ausblieb, vollzog sich in der Hitze bei 90° die Umsetzung rascher und vollständiger.

Bei Zimmertemperatur kuppelte Nr. 0 (die Zahlen bedeuten jeweils die Anzahl Tropfen zugesetzter Natronlauge) in reichlich 70 Stunden aus (d. h. Antidiazotat war im Filtrat nach Isomerisation weder mit R-Salz noch mit dem empfindlicheren 1,8-Naphthylendiamin nachweisbar), während von Nr. 1 aufwärts nicht umgesetztes Antidiazotat nachweisbar blieb.

Bei 90° hingegen erfolgte bis einschließlich Nr. 4 die Kupplung in 6 Stunden quantitativ, während mit steigender NaOH-Konzentration auch hier die Umsetzung sichtbar träger verlief. Gleichzeitig nahmen die entstehenden Farbstoffniederschläge einen immer blausticheren Ton an, doch schlugen sie alle beim Säuern sofort in normalfarbiges Pararot um. Unter dem Mikroskop erschienen die Niederschläge als mehr oder minder blaustichigrote Nädelchen, die in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbstichig roter, in Alkohol + wenig NaOH mit violetter Farbe in Lösung gingen, Reaktionen, die für das normale Pararot charakteristisch sind.

c) Maßanalytische Bestimmung der ätzalkalibindenden Wirkung von Gips

Voraussetzung für eine rasche und glatte Farbstoffbildung ist gemäß obigem die Beseitigung des kupplungshemmenden

Ätzalkalis. Zu diesem Zweck sind die folgenden anorganischen Salze untersucht worden: $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4Cl, $NaHCO_3$, ferner noch Gips und Magnesiumammoniumphosphat.

Die Wirkungsweise der löslichen ersten vier Salze ist ohne weiteres verständlich, da eine vollständige Neutralisation des Ätznatrons erreichbar ist, wenn man die Stoffe vorsichtshalber im Überschuß anwendet. Es verbleibt die schwache Alkalität der entstehenden Hydroxyde bzw. des Na_2CO_3, während beim NH_4Cl in der Hitze durch Verflüchtigung des NH_3 die Lösung vollständig neutral wird. Das schwer lösliche Magnesiumammoniumphosphat (0,5 g-Liter bei gewöhnlicher Temperatur) wirkt unter langsamem Zerfall des Moleküls so träge, daß es praktisch wertlos ist. Das Verhalten des schwer löslichen Gipses ließ auf Grund der nachfolgenden Versuche seine Brauchbarkeit als Farbstoffentwickler möglich erscheinen, doch haben sich die Ergebnisse als praktisch unbefriedigend erwiesen. Benutzt wurde eine Aufschlemmung von Gips in feiner Verteilung, ähnlich dem Abfallprodukt der Technik, wie es bei der Aufarbeitung der Sulfonierungsgemische entsteht, die $^1/_2$ Mol = 68 g $CaSO_4$ Liter enthielt. Aus 20 g Ätznatron in 500 ccm Wasser wurde eine normale NaOH bereitet, die folglich obiger Gipsaufschlemmung an Stärke entsprach. Zur Titration des Alkalis diente n/10-HCl.

Je 20 ccm der Gipsaufschwemmung wurden mit je 20 ccm obiger Natronlauge vermischt. Nach kräftigem Turbinieren unter den jeweiligen Bedingungen (vgl. unten) wurde vom Ungelösten rasch abfiltriert und ein aliquoter Teil — 10 ccm — des Reaktionsfiltrates mit der n/10-HCl titriert.

Die Anfangskonzentration des Reaktionsgemisches beträgt 10 g NaOH im Liter. Um den Rückgang der NaOH-Konzentration berechnen zu können, muß man das gelöste $Ca(OH)_2$ in Abzug bringen, dessen Löslichkeit im Durchschnitt 1 g im Liter beträgt.

Umsetzungen: Je 10 ccm Reaktionsflüssigkeit wurden nach der Umsetzung mit folgenden Mengen n/10-HCl neutralisiert:

Nach	5	Minuten	bei	15—20°	mit	11,3	ccm
„	5	„	„	60°	„	6,2	„
„	5	„	„	100°	„	4,55	„

Nach	30 Minuten	bei	15—20°	mit	9,05 ccm
„	30 „	„	60°	„	6,0 „
„	30 „	„	100°	„	5,2 „
„	1 Stunde	„	75°	„	6,56 „
„	5 Stunden	„	15—20°	„	9,15 „
„	3 „	„	100°	„	6,8 „

Hieraus ergibt sich folgende Übersicht über den Rückgang von je 10 g NaOH im Liter auf die in der Tabelle verzeichneten Werte:

	5 Min.	30 Min.	1 Stunde	3 Stdn.	5 Stdn.
15—20°	3,5	2,6	—	—	2,7
60°	1,4	1,3	—	—	—
75°	—	—	1,6	—	—
100°	0,7	1,0	—	1,7	—

Aus dieser Tabelle sind die Einflüsse von Temperatur und Zeit in ihrem Zusammenwirken auf die Umsetzung zwischen Gips und Natronlauge leicht zu erkennen. Bei 100° stellt sich das Gleichgewicht, falls man die Reaktionsdauer von 5 Minuten nicht überschreitet, am günstigsten ein, obwohl die Löslichkeit des Gipses bei dieser Temperatur den Höchstpunkt bereits überschritten hat. Die Konzentration des NaOH unter 0,7 g im Liter herabzudrücken, gelang hierbei nicht. Bei niedriger Temperatur stellt sich das Gleichgewicht nur langsam ein, so daß, wie spätere Versuche (vgl. S. 230) gezeigt haben, Gips für die Farbstoffentwicklung nicht geeignet erscheint.

d) Erzeugung des Farbstoffes in Substanz aus dem durch Ätznatron haltbar gemachten Lösungsgemisch beider Komponenten durch Zusatz alkalibindender Salze

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche behandeln die Farbstofferzeugung, fußend auf den oben mitgeteilten Erfahrungen. Gearbeitet wurde wiederum mit n/10-Lösungen der Farbstoffkomponenten im Mischungsverhältnis 3 : 3 ccm, wobei mit 5 Tropfen 11 n-NaOH auf 6 ccm Reaktionsflüssigkeit, entsprechend 16 g NaOH im Liter (vgl. Tabelle S. 225), die Pararotbildung zunächst unterbunden wurde. Die alkalibindenden Salze wurden als gesättigte Lösungen im Überschuß zugesetzt.

Umsetzungen bei Zimmertemperatur: Mit $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4Cl, $NaHCO_3$ trat Farbstoffbildung innerhalb weniger

Minuten ein. $CaCl_2$ verlieh dem Farbstoff einen stark blaustichigen Ton, die anderen Salze lieferten annähernd normalrote Töne, $MgCl_2$ das leuchtendste Rot. Das bei Verwendung von NH_4Cl entstehende NH_3 hinderte die Farbstoffbildung nicht, was auch dadurch bestätigt wurde, daß bei Zusatz von 5 ccm konz. Ammoniak zu 6 ccm Lösungsgemisch (vgl. oben) eine Kupplungshemmung kaum zu bemerken war.

Die Reaktion auf Zugabe der genannten Salzlösungen vollzog sich bei gewöhnlicher Temperatur zwar quantitativ, jedoch langsam. Erst nach 2 Tagen waren, außer beim $CaCl_2$-Zusatz, die Umsetzungen vollständig, wie sich bei der Untersuchung des Filtrats mit Hilfe der Kupplungsprobe gegenüber R-Salzlösung zeigte.

Umsetzungen in der Wärme: Deutlicher Beginn der Kupplung beim langsamen Anwärmen der Reaktionslösungen auf 50°:

$CaCl_2$-Zusatz . . .	träge
$MgCl_2$- „ . . .	sehr rasch
NH_4Cl- „ . . .	gleichfalls sehr rasch.

Umsetzungen bei 60—70° bis zum Verschwinden des Antidiazotats, d. h. bis zur quantitativ vollzogenen Kupplung:

	Beginn der Reaktion nach	Ende der Kupplung nach
$CaCl_2$	2 Min.	70—80 Min.
$MgCl_2$	sofort	60—70 „
NH_4Cl	„	10—15 „

Dasselbe bei 80—90°: Auf Zusatz von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ erfolgt innerhalb von 5—10 Minuten vollständige Kupplung, bei NH_4Cl und $NaHCO_3$ schon etwa innerhalb von 5 Minuten.

Farbstofferzeugung mit Gipsaufschwemmung: 5 ccm n/1-β-Naphtholat wurden mit 0,5 ccm 11 n-NaOH (= 0,2 g NaOH) und 5 ccm n/10-Antidiazotat versetzt; dazu wurden 10 ccm n/2-Gipsaufschwemmung gegeben. Dieses Gemisch von rund 20 ccm wurde bei 90—95° unter Turbinieren zur Reaktion gebracht. Die Farbstoffbildung erfolgte sehr träge und war nach $1\,^1/_2$ Stunden noch nicht vollständig beendet. Der Farbton war schmutzig bläulich und wurde auch beim Ansäuern nicht rein rot.

Eine Titration des Filtrats ergab einen Gehalt an NaOH entsprechend 2,6 g NaOH im Liter. Diese geringe Menge Ätznatron macht sich, wie man sieht, bei der Kupplung störend bemerkbar und verursacht eine Trübung des Farbtons.

Noch weniger günstig gestaltete sich die Umsetzung auf Zusatz von Magnesiumammoniumphosphat. Beim Erhitzen entstand innerhalb von 2 Stunden ein schwärzlich braunroter Farbstoffniederschlag, der beim Säuern nur teilweise den normalen roten Ton annahm.

2. Kombination des Antidiazotats aus p-Nitro-o-Anisidin mit β-Naphthol

a) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron

Mit steigendem Ätzalkaligehalt wird auch hier die Farbstoffbildung stufenweise verzögert. Die Haltbarkeit der Mischung beider Komponenten für einen Tag bei Zimmertemperatur liegt bei einer Alkalität von etwa 20 g NaOH im Liter, also etwas höher als beim Pararot.

In der Hitze bei 90° trat die Kupplung innerhalb eines Tages mit erheblich größerer Geschwindigkeit deutlich ein und vollzog sich bis einschließlich Tropfenzahl 3 (vgl. S. 225) fast quantitativ. Von 5 Tropfen an aufwärts zeigte der Farbstoff bei höherer Temperatur eine schmutzig violette Tönung in bedeutend ausgeprägterem Maße als beim Pararot.

Die Untersuchung der dunkelvioletten Farbstoffniederschläge ergab eine auffallende Unempfindlichkeit derselben beim Ansäuern (vgl. dagegen Pararot, S. 227). Es trat bei diesem violetten Körper erst beim Erhitzen mit starker Salzsäure allmählich eine gewisse Verschiebung nach Rot ein. Es ist schwierig, eine zutreffende Erklärung für diese Erscheinung und im Zusammenhang damit über die Rolle der Methoxygruppe zu finden; um eine einfache Alkaliwirkung handelt es sich hierbei offenbar nicht. Kocht man nämlich eine Probe des normalen roten Farbstoffs einige Zeit mit starker Natronlauge (1 Teil H_2O, 3—5 Teile konz. NaOH), so entsteht ebenfalls ein violetter Körper, der jedoch durch Einwirkung von Mineralsäuren bereits in der Kälte leicht wieder in Rot zurückverwandelt wird. Die stabilere violette Modifikation bildet

sich nur in Gegenwart von Natronlauge in der Hitze unmittelbar bei der Entstehung des Farbstoffs aus den Farbstoffkomponenten. Auch die durch Dämpfen auf Baumwolle erhaltenen dunkelvioletten Töne (vgl. S. 235) zeigen ganz ähnliche Eigenschaften. Selbst konz. Schwefelsäure wirkt auffallenderweise auf den Farbton nicht ein.

b) Erzeugung des Farbstoffs in Substanz aus ätzalkalischer Lösung beider Komponenten durch Zusatz alkalibindender Salze analog Pararot (Kap. IV, 1d)

Zusatz von $CaCl_2$, $MgCl_2$ und $NaHCO_3$ verursachte unter analogen Bedingungen (vgl. S. 229 ff.) bei Zimmertemperatur rasche Farbstoffbildung, während Gips und Magnesium–Ammoniumphosphat keine Kupplung bewirkten. Bei 80—90° vollzog sich die Kupplung rasch, und zwar mit $CaCl_2$ innerhalb von 10 Minuten, mit $MgCl_2$ und $NaHCO_3$ innerhalb von 5 Minuten quantitativ (Prüfung des Filtrats auf noch vorhandenes Antidiazotat mit 1,8-Naphthylendiamin). Mit Gips und Magnesiumammoniumphosphat wurde selbst bei höherer Temperatur nur eine äußerst träge Reaktion beobachtet. Nach $1^1/_2$ Stunden hatte sich ein schmutzig violetter bzw. braunroter Farbstoff gebildet, der auch beim Ansäuern kein leuchtendes Rot lieferte.

Während mit $MgCl_2$ und $NaHCO_3$ ein leuchtendes Normalrot unmittelbar beim Kupplungsprozeß entstand, lieferte $CaCl_2$ (kalt und warm) ein blauviolettes Produkt, das freilich bereits durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure rasch in das Normalrot übergeführt werden konnte. Analoge Abweichungen der Färbungen vom normalen Farbton traten auch bei der Entwicklung durch Dämpfen auf.

c) Entwicklung des Farbstoffs auf der Faser im Druckverfahren in Anlehnung an die bei der Farbstofferzeugung in Substanz gesammelten Erfahrungen

Unter den gemäß obigem als zweckmäßig ermittelten Bedingungen wurden eine Reihe von Druckversuchen[1]) auf Baumwollgewebe ausgeführt.

[1]) Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sei auch an dieser Stelle für ihre Bemühungen gedankt.

Bei diesen Versuchen sind teilweise die abstumpfenden Zusätze bereits der Druckfarbe beigefügt worden, wodurch sich vielfach Störungen einstellen, entweder infolge ungenügenden Neutralisierens der Natronlauge, wobei stark nach Violett gedrückte Töne entstehen, oder durch vorzeitige Farbstoffbildung in der neutralisierten Druckfarbe, begünstigt durch die Rotation der Farbwalze. Hierdurch wird bewirkt, daß die Drucke mager ausfallen. Andere Entwicklungen sind in der Weise vollzogen worden, daß die Baumwollware mit der Lösung des abstumpfenden Zusatzes (z. B. $MgCl_2$) vorgeklotzt und danach mit der durch Alkali haltbar gemachten Druckfarbe bedruckt wurde. Da sich unter diesen Bedingungen sowohl die Neutralisation als auch die Farbstoffbildung an Ort und Stelle innerhalb kürzester Zeit abspielen müssen, fielen die Ergebnisse überraschend günstig aus.

Mit dieser einfachen Vorklotzmethode ist unter Verwendung von $MgCl_2$ als alkalibindendes Mittel schon bei Abstumpfung von nur 75 % der gesamten Natronlauge durch 5 minutenlanges Schnelldämpfen ein Rot erzeugt worden, das sich von allen nach anderen Methoden bewirkten Entwicklungen (vgl. S. 205) durch die Reinheit und Leuchtkraft seines Farbtons deutlich unterscheidet.

3. Kombination von p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit 2,3-Oxynaphthoesäureanilid (Naphthol AS)

a) Verhalten des 2,3-Oxynaphthoesäureanilids in wäßriger und ätzalkalischer Lösung

Versetzt man eine 5 prozent. Lösung von Naphthol AS-Natrium, wie sie der technischen Vorschrift entspricht[1]), tropfenweise mit starker NaOH (etwa 11 fach normal), so tritt Aussalzung ein, wenn die Lösung bis zu 6 % an Natronlauge angereichert ist. Diese NaOH-Konzentration ist jedoch bei der Herstellung der technischen Druckfarben nicht erforderlich.

Bei Zimmertemperatur ist die nach technischer Vorschrift[2]) hergestellte Lösung von Naphthol AS gut haltbar, besser als eine Lösung von β-Naphthol-Na. Beim Erhitzen auf dem Dampfbad nahm die Lösung, die 5 prozent. an NaOH

[1]) Griesheim-Bayer, Naphthol AS, Anwendungsvorschriften 1925, S. 7.
[2]) A. a. O.

war, innerhalb von 4 Tagen eine braune Färbung an; gleichzeitig war Anilingeruch deutlich wahrzunehmen; die Verbindung wird demnach allmählich verseift.

b) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron auf ein Lösungsgemisch der Farbstoffkomponenten (Naphthol AS u. Antidiazotat aus p-Nitranilin)

Die Versuche wurden wie bei Pararot ausgeführt mit gleichen Teilen einer n/5-Lösung des Antidiazotats und einer n/5-Lösung Naphthol AS–Na. Bei der Vereinigung der Diazokomponente mit der Azokomponente verringert sich die Konzentration beider Teile auf die Hälfte. Die NaOH-Konzentration betrug 10 g im Liter und entspricht 3 Tropfen 11 n-NaOH auf 6 ccm Reaktionsflüssigkeit.

Die Farbstoffbildung vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich träge im Vergleich zum Pararot. Innerhalb von 24 Stunden war bei der Zugabe von 8 Tropfen Natronlauge entsprechend 25 g NaOH im Liter, nur geringe Kupplung eingetreten; selbst bei 3 Tropfen (vgl. oben) war die Umsetzung unvollkommen. Die Konzentration von 25 g im Liter sichert die Haltbarkeit des Gemenges für einen Tag, doch dürfte für die Praxis eine Konzentration von rund 20 g NaOH im Liter Druckfarbe hinreichen.

Bei 90° war ein Versuch mit 10 g NaOH im Liter erst nach Verlauf von reichlich 4 Stunden quantitativ beendigt. Der Ton der entstehenden Farbstoffniederschläge war schmutzig dunkelrot; mit steigender NaOH-Konzentration wurde er nach Violett verschoben, jedoch durch Säuern ohne Schwierigkeit in den normalen Rotton übergeführt.

c) Erzeugung des Farbstoffs in Substanz aus ätzalkalischer Lösung beider Komponenten mittels alkalibindender Salze (vgl. Pararot, S. 229)

Während bei Zimmertemperatur die quantitative Farbstoffbildung erst nach mehreren Tagen zu Ende war, vollzog sich die Kupplung bei 90° innerhalb folgender Zeiten (wobei die Versuche mit Pararot zum Vergleich gegenübergestellt sind):

Zusatz	Kupplungszeit für: Naphthol AS-Farbstoff	Pararot
$CaCl_2$	30 Minuten	5—10 Minuten
$MgCl_2$	10—15 „	5—10 „
NH_4Cl	5 „	5 „
$NaHCO_3$	5 „	5 „

Es ist auffallend, wie empfindlich der entstehende Farbstoff gegenüber der Alkalität seines Mediums ist. Man erkennt deutlich eine stufenweise Abtönung des Farbtones von der $CaCl_2$- über die $MgCl_2$- zur NH_4Cl-Entwicklung. Beim NH_4Cl-Versuch war das normale blaustichige Rot vorhanden, bei $MgCl_2$ war der Ton schon etwas mehr nach Violett verschoben, während bei $CaCl_2$ durch das entstehende $Ca(OH)_2$ bereits ein ausgesprochenes Violett auftrat. Die $NaHCO_3$-Entwicklung zeigte normalen Rotton. Durch Säurewirkung wurden die nach Violett gedrückten Niederschläge augenblicklich in normalfarbiges Rot verwandelt, im Gegensatz zu den durch Dämpfen auf der Faser entstehenden trübvioletten Färbungen.

Die gelbe Farbe der Filtrate bei NH_4Cl, geringer bei $MgCl_2$, ganz wenig bei $CaCl_2$, machte die auf S. 208 erläuterte Entstehung von p-Nitranilin wahrscheinlich. Die Diazotierungs- und Kupplungsprobe des alkalisch ausgeätherten Filtrates mit R-Salz bestätigte die Richtigkeit dieser Vermutung.

V. Wasserunlösliches Azobraun

Kombination von p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit dem Farbstoff Naphthionsäure-diazo-m-Phenylendiamin

a) Untersuchung der normalen Farbstoffbildung durch quantitative Umsetzung des Naphthionsäurediazo-m-Phenylendiamins mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in üblicher Weise

Maßanalytische Untersuchung des normalen Kupplungsverlaufs

Verwendete Lösungen: n/20-Lösung des auf etwa 90% geschätzten Farbstoffs Naphthionsäure-diazo-m-Phenylendiamin. 10 g des Monazofarbstoffs (im folgenden „lösliches Braun“ genannt) wurden mit 3 g $NaHCO_3$ in Wasser gelöst, danach filtriert, auf 500 ccm eingestellt.

n/20 p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung.

Titrationen und ihre Ergebnisse: Je 20 ccm des „löslichen Braun“ wurden mit 5 ccm Natriumacetatlösung (30 g krystallisiertes Acetat auf 100 ccm Wasser versetzt und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung titriert. Gleich bei Zugabe der ersten Tropfen Diazoniumlösung fiel der dunkelbraune, schwer lösliche, neue Farbstoff aus. Durch Tüpfeln auf Fließpapier mit essigsaurer Lösung von 1,8-Naphthylendiamin einerseits und der Diazolösung andererseits wurde das Ende der Titration festgestellt, wobei zur Erkennung des genauen Endpunktes die bekannte Filtrationsprobe angewendet wurde (vgl. die Titrationen auf S. 215). Zunächst erfolgte die Kupplung rasch, wurde jedoch allmählich träger und vollzog sich 3—4 ccm vor Zugabe der für die Disazofarbstoffbildung notwendigen Menge Diazolösung so langsam, daß minutenlang gewartet werden mußte, ehe weiter zugetropftes Diazoniumchlorid verschwunden war. Um vom Disazo- etwa eingeschlossene Monoazo-Farbstoff der vollständigen Umsetzung zugängig zu machen, wurde vor Beendigung der Titration kurz aufgekocht und wieder abgekühlt. Im Mittel wurden 21,5 ccm Diazoniumlösung verbraucht. — Hieraus berechnet sich ein Gehalt des Farbstoffs (in der anscheinend vorliegenden Form der freien Farbstoffsäure) von etwa 91,5%, und man kann annehmen, daß sich unter den geschilderten Bedingungen ein einheitlicher Disazofarbstoff gebildet hat.

Um zu untersuchen, ob sich auch ein Trisazofarbstoff zu bilden vermag, wurden 20 ccm des mit 5 ccm Na-Acetat versetzten „löslichen Brauns“ mit 43 ccm, d. h. der doppelten Menge Diazoniumlösung, versetzt. Als Gegenprobe wurden 20 ccm Wasser gleichen Acetatgehalts mit 43 ccm Diazoniumlösung vermischt und beide Lösungen 8 Tage lang im Dunkeln stehen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte die Kontrollösung noch deutliches Kupplungsvermögen, während die eigentliche Versuchslösung im Filtrat keine Spur von Diazoniumsalz mehr erkennen ließ. Es war ein dunkelfarbiger, feinkörniger Niederschlag entstanden, der sich vom obigen Disazofarbstoff deutlich unterschied und vielleicht als Trisazofarbstoff anzusprechen ist.

Untersuchung der entstandenen Farbstoffe: Der Disazofarbstoff wurde dadurch frei von Trisazofarbstoff gewonnen, daß 20 ccm „lösliches Braun“ mit einer nicht aus-

reichenden Menge Diazoniumlösung — 20 ccm — gekuppelt wurden. Das abfiltrierte Produkt wurde darauf mehrfach — es genügte zumeist 2 mal — mit einem nicht zu knapp bemessenen Volumen 10prozent. Kochsalzlösung ausgekocht und heiß abgesaugt. Hierbei wanderte der Monoazofarbstoff in das Filtrat, während der Disazofarbstoff als flockige braune Masse auf dem Filter zurückblieb. Schließlich konnte man den Rückstand in Alkohol umlösen und den in Alkohol ziemlich leicht löslichen Disazofarbstoff mit wenig Essigsäure ausfällen. Der wasserunlösliche Trisazofarbstoff ließ sich durch mehrfaches Auskochen mit Wasser reinigen, wobei er praktisch ungelöst blieb.

Eigenschaften der Farbstoffe:

1. Monoazofarbstoff: Leicht wasserlöslich mit braunroter Farbe, durch Alkalien leicht gelöst, durch Säure leicht ausgefällt; ist nur mit starker Kochsalzlösung auszusalzen. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: schmutzig violett.

2. Disazofarbstoff: Bildet, in Wasser suspendiert, beim Erhitzen eine dunkelbraune Pseudolösung, die auf Baumwolle Viskose-Seide aufzieht, aber in heißem Wasser wieder vollständig abblutet. Die Lösung erstarrt in der Kälte bei genügender Konzentration zu einer Gallerte. Der Farbstoff ist ein reversibles Kolloid. Er wird durch 10 prozent. Kochsalzlösung ziemlich vollständig in amorphen Flocken aus seiner Pseudolösung ausgefällt. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: schmutzigrot.

Trisazofarbstoff: Er ist auch in der Hitze in Wasser, Säuren und Alkalien praktisch unlöslich und liegt in Form einer feinkörnigen amorphen dunkelbraunen Masse vor, die schwer filtriert werden kann. Sein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu dem Disazofarbstoff ist unverkennbar. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: schmutzigrot.

Um ein vorläufiges Bild zu gewinnen, ob und in welcher Weise das „lösliche Braun“ mit Antidiazotat reagiert, wurden folgende zwei Versuche angesetzt:

1. 21,5 ccm Diazoniumlösung wurden durch Einfließenlassen in überschüssige Sodalösung zum Antidiazotat isomerisiert und nach dem Filtrieren in 20 ccm „lösliches Braun“ eingegossen. Nach 2 Stunden war deutliche, wenn auch noch

unvollständige Umsetzung eingetreten. Der entstandene dunkelbraune Farbstoff zeigte die Eigenschaften des Disazofarbstoffs (Pseudolösung in heißem Wasser).

2. 43 ccm Diazoniumlösung wurden wie oben isomerisiert und mit 20 ccm „löslichem Braun" vereinigt. Nach mehreren Stunden war unvollständige Umsetzung eingetreten. Der entstandene Farbstoff zeigte zwar großenteils die Eigenschaften des Trisazofarbstoffs (Unlöslichkeit), doch war Disazofarbstoff noch deutlich erkennbar.

Die Versuche zeigen, daß eine Farbstoffbildung mit Antidiazotat in sodaalkalischer Lösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur im gewünschten Sinne durchaus möglich ist.

b) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron

Die für die Versuche verwendeten Lösungen waren n/10-Antidiazotatlösung: 40 g Nitrosaminrotpaste, 25prozent. in Wasser gelöst, filtriert, auf 500 ccm eingestellt.

n/10-Monoazofarbstofflösung: 20 g Farbstoff unter Zusatz von 6 g Na-Bicarbonat in Wasser gelöst, auf 500 ccm eingestellt.

Steigende Mengen 11 n-NaOH (tropfenweise, vgl. S. 224) zu je 6 ccm des Gemisches beider Komponenten in äquivalenten Mengen zugesetzt.

Bei Zimmertemperatur war deutliche Kupplung — in einem Tag — nur bis einschließlich Tropfenzahl 2 erfolgt, während von 3 Tropfen an aufwärts zunächst nur noch spurenweise und weiterhin überhaupt keine Kupplung zu bemerken war, da der Aufguß auf Fließpapier keinen dunkelbraunen Kern von Disazofarbstoff mehr zeigte, sondern nur die rotbraune Farbe des gelösten Monoazofarbstoffs, der mit Diazoniumlösung energisch kuppelte. Die kupplungshindernde Wirkung des Ätznatrons ist in dieser Reihe so groß, daß bei 90°, selbst wenn kein Zusatz von NaOH erfolgt, erst nach längerer Zeit die Mischung auskuppelt, während auf Zusatz geringer Mengen von NaOH keine quantitative Umsetzung mehr erfolgt und nur bis zur Tropfenzahl 5 überhaupt Farbstoffbildung zu bemerken ist. 3 Tropfen NaOH, entsprechend 10 g NaOH im Liter genügen zur Haltbarmachung der entsprechenden Druckfarbe vollauf.

c) Erzeugung des braunen Disazofarbstoffs in Substanz aus ätzalkalischer Lösung beider Komponenten mittels alkalibindender Salze

Die Versuche wurden mit je 6 ccm n/10-Lösungsgemisch der Farbstoffkomponenten ausgeführt, denen je 3 Tropfen 11-NaOH zugesetzt worden waren.

Während bei Zimmertemperatur sich die Disazofarbstoffbildung nur äußerst langsam vollzog, bewirkten bei 90° $NaHCO_3$, NH_4Cl und $MgCl_2$ vollständige Umsetzung in etwa 20 Minuten, während $CaCl_2$ in dieser Zeit nur unvollständig wirkte. Durch Prüfung der Filtrate mit 1,8-Naphthylendiamin auf noch vorhandenes Antidiazotat, sowie durch Eingießen von Proben der Reaktionsmischung in konz. Schwefelsäure, zur Feststellung der Lösungsfarbe des entstandenen Dis- bzw. noch vorhandenen Monoazofarbstoffs, wurde der Verlauf der Reaktion geprüft.

Zum Vergleich wurde eine ätzalkalifreie, eine neutrale acetatische und eine sodaalkalische Lösung beider Komponenten der Temperatur von 90° ausgesetzt, wobei die Farbstoffbildung innerhalb weniger Stunden quantitativ erfolgte. Während jedoch in neutraler und sodaalkalischer Lösung der amorphe Disazofarbstoff entstand, wurde in acetatischer Lösung jene kolloidale Modifikation erhalten, die für den Farbstoff charakteristisch ist.

Gut aussehende Produkte waren bei der Farbstofferzeugung aus neutraler Lösung nur ohne abstumpfende Zusätze und aus ätzalkalischer Lösung mit $NaHCO_3$ zu erhalten. Hierbei vollzog sich die Farbstoffbildung rasch und störungsfrei. Der mit Bicarbonat in der Wärme hergestellte Farbstoff war in neutraler, saurer und alkalischer Lösung praktisch unlöslich und zeigte keinerlei Neigung, eine kolloidale Pseudolösung zu bilden.

VI. Wasserunlösliches Azoschwarz

Kombination von p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit dem Kondensationsprodukt aus 1,8-Naphthylendiamin-4-Sulfonsäure und Aceton (Nigrogen B)

a) Reinigung des Nigrogen B

$^1/_{10}$ Mol des grauen, pulvrigen Rohproduktes wurde über das Toluidinsalz gereinigt, wobei im ganzen aus 27,8 g Roh-

produkt 20,5 g gereinigte Säure isoliert wurden. Die Substanz wurde bei 60—70° 24 Stunden lang getrocknet und hierauf analysiert.

0,1934 g Subst.: 16,5 ccm N_2 (21°, 776 mm). — 0,1595 g Subst.: 0,1323 g $BaSO_4$. — 0,1547 g Subst.: 0,3211 g CO_2, 0,0746 g H_2O.

$$C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_5(NH_2)_2SO_3H + CH_3.CO.CH_3 - H_2O.$$

Ber.	N	10,07	S	11,52	C	56,09	H	5,07	O (Differenzwert) 17,25
Gef.	„	10,11	„	11,39	„	56,63	„	5,40	„ „ 16,47

Identifizierung mittels der Buchererschen Bisulfitreaktion[1]: 1,5 g des gereinigten „Nigrogen B“ wurden mit 15 ccm Na-Bisulfitlösung 16 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, bis die für das „Nigrogen B“ typische Farbstoffbildung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung nahezu verschwunden war, wobei die einzelnen Proben des Reaktionsproduktes in bekannter Weise vor der Kupplung durch Kochen mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure von Bisulfit bzw. SO_2 zu befreien sind.

Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise alkalisch sauer gekocht, wobei ein weißer krystallinischer Körper ausfiel, der nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde.

Seine Farbreaktionen erwiesen sich mit denen der S-Säure als identisch. Es ist demnach aus dem Nigrogen die zu erwartende 1,8-Aminonaphthol-4-sulfonsäure entstanden, die, um sie von der isomeren 1,8,5-Säure zu unterscheiden, mit Bisulfitlösung einen Tag lang gekocht wurde, bis, infolge SO_2-Esterbildung die S-Säure durch Kuppeln mit Diazolösung nicht mehr nachzuweisen war.

Dagegen hatte sich aus dem Ester, der selbst außerordentlich träge kuppelt, besonders in mineralsaurem Medium, durch hydrolytische Dissoziation schon etwas Dioxy-S-Säure (1,8,4 = 1,8,5) gebildet, die durch Verseifen des SO_2-Esters in üblicher Weise erhalten und als solche an ihren Farbstoffreaktionen mit diazotiertem p-Nitranilin erkannt werden konnte.

Insbesondere eignet sich zur Unterscheidung der S- und der Dioxy-S-Säure das verschiedene Verhalten ihrer p-Nitr-

[1]) H. Th. Bucherer, Habilitationsschrift 1901.

anilin-azofarbstoffe beim Versetzen mit überschüssiger Sodalösung.

S-Säure liefert hierbei eine blaue, Dioxy-S-Säure eine rote Lösung.

b) Untersuchung der normalen Farbstoffbildung durch quantitative Umsetzung des Nigrogen B mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Ähnlich wie bei der Voruntersuchung für das Azobraun (vgl. S. 235 ff) sollte zunächst durch eine maßanalytische Prüfung des Kupplungsvorganges festgestellt werden, unter welchen Bedingungen der Mono- und der Disazofarbstoff entstehen, und wie sich beide Farbstoffe voneinander unterscheiden lassen.

Verwendete Lösungen: Eine n/20-Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und eine n/20-Lösung Nigrogen B: 3,5 g Substanz in Wasser unter Zusatz von Natronlauge bei neutral bleibender Reaktion gelöst, nach dem Filtrieren auf 250 ccm eingestellt.

Kupplung in bicarbonatischer Lösung: 20 ccm der Lösung des Nigrogen B wurden mit 50 ccm H_2O und 20 ccm Na-Bicarbonat (8 g auf 100 ccm Wasser) vermischt und mit Diazoniumlösung titriert. Es entstand sehr rasch ein in Lösung verbleibender rotvioletter Farbstoff, der sich durch Zugabe von Kochsalz nur teilweise aussalzen ließ. Er bestand zu einem sehr geringen Teil bereits aus Disazofarbstoff, was seine blaue Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure offenbarte (vgl. unten). Bei 16—16,5 ccm Diazoniumchloridlösung war die Monoazo-Farbstoffbildung beendet, wie die Tüpfelprobe erkennen ließ. Bis 30 ccm vollzog sich bei weiterer Zugabe von Diazoniumlösung, infolge der Löslichkeit des Monoazo-Farbstoffs, die Disazofarbstoffbildung ziemlich rasch, von da ab immer langsamer, mit 32,5 ccm war die Umsetzung im Verlauf mehrerer Stunden beendet. Der Disazofarbstoff zeigte die ihm eigentümliche grüne Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure.

Kupplung in verdünnt salzsaurer Lösung: Zu 20 ccm der Lösung des Nigrogen B wurden 50 ccm Wasser und so viel Salzsäure gefügt, daß deutlich kongosaure Reaktion

bestand. Bei Zugabe von 16 ccm Diazoniumlösung war der Monoazofarbstoff quantitativ entstanden. Er zeigte die ihm eigentümliche rotviolette Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure und keinerlei Verunreinigungen durch Disazofarbstoff. Auch auf weiteren Zusatz der Diazokomponente vermochte sich, wegen der vollständigen Ausfällung des Monoazofarbstoffs in saurem Medium, kein Disazofarbstoff zu bilden.

Eigenschaften der Farbstoffe: 1. Monoazofarbstoff: Er wurde nach dem Ausfällen mit wenig Salzsäure und dem Aufkochen filtriert und heiß gewaschen. In konzentrierter H_2SO_4 ist er mit rotvioletter Farbe löslich, die sich beim Verdünnen mit Wasser nach Violett verschiebt. Er löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe, die durch HCl nach Violett gedrückt wird. In verdünnter NaOH und in $NaHCO_3$-Lösung ist der Farbstoff mit rotvioletter Farbe löslich, durch Säuren wird er leicht gefällt. 2. Disazofarbstoff: Er löst sich in konzentrierter H_2SO_4 mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht, ist in Wasser fast unlöslich, hat, mit Säuren gefällt, blaues Aussehen und zeigt mit NaOH versetzt einen violett schwarzen Stich; in wäßrigem $NaHCO_3$ ist er unlöslich.

c) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron bei der Farbstoffbildung mit dem Antidiazotat aus p-Nitranilin.

Nachdem durch Vorversuche festgestellt worden war, daß sich auch mit Antidiazotat die Farbstoffbildung zu vollziehen vermag, wurde die kupplungshemmende Wirkung von Ätznatron mit folgenden Lösungen, die bei Mischung gleicher Teile die Disazofarbstoffbildung gewährleisten sollten, untersucht.

n/5-Antidiazotatlösung: 11 g Nitrosaminrotpaste, 25prozent., in Wasser gelöst, filtriert, auf 50 ccm eingestellt.

n/10-Nigrogen B-Lösung: 2 g Substanz mit Wasser verrührt und durch Zusatz von so viel NaOH gelöst, daß die Lösung neutral reagierte; nach dem Filtrieren auf 50 ccm eingestellt.

Die Farbstoffbildung bei gewöhnlicher Temperatur wird selbst durch dünnes Ätznatron außerordentlich stark gehemmt. So kuppelten die Komponenten, auch ohne Zusatz von NaOH,

selbst in zwei Tagen nur unvollständig, bei der Tropfenzahl 1 auf 6 ccm (vgl. S. 225) schwach, bei höheren Konzentrationen höchstens spurenweise. Der hierbei entstehende Farbstoff erwies sich durch seine rotviolette Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 als Monoazofarbstoff. 2—3 Tropfen 11 n-NaOH auf 6 ccm, das sind 7—10 g NaOH im Liter, sichern die Haltbarkeit einer entsprechenden Nitrosaminfarbe für einen Tag.

Bei 90° war das Bild nur wenig verändert. Während sich bis Tropfenzahl 2 noch deutliche Farbstoffabscheidung zeigte, blieb bei höherer Ätznatronkonzentration (bis zur Tropfenzahl 9) die Umsetzung äußerst gehemmt. Der in geringer Menge entstandene Farbstoff befand sich offenbar in kolloider Form in Lösung und erschien im durchfallenden Licht schmutzigrot. Selbst bei fehlendem Ätznatronzusatz kuppelte der Monoazofarbstoff in der Hitze nur langsam und unvollkommen zum Disazofarbstoff.

d) Erzeugung des Diazo-Farbstoffs in Substanz aus ätzalkalischer bzw. neutraler Lösung beider Komponenten mittels alkalibindender Salze.

Da die Disazofarbstoffbildung bei Einhaltung des molekularen Verhältnisses 1:2 selbst in der Wärme nur träge und unvollständig verlief, wurde, um sie zu erleichtern, mit abstumpfenden Mitteln und mit einem Überschuß von etwa 1 Mol. Antidiazotat (auf 1 Volumen n/10-Nigrogenlösung 1,5 Volumen n/5-Antidiazotatlösung) ohne vorherigen Zusatz von Natronlauge gearbeitet. Ohne abstumpfenden Zusatz von $CaCl_2$, $MgCl_2$ oder $NaHCO_3$ vollzog sich bei 80—90° die Disazofarbstoffbildung innerhalb von etwa 30 Minuten sichtbar, wennschon die letzten Mengen der Diazokomponente sehr langsam in das Nigrogenmolekül eintraten. Das Reaktionsgemisch, das sich in konz. H_2SO_4 mit blauer bis blaugrüner Farbe löste, zeigte zunächst noch deutliche Anwesenheit von Mono- neben Disazofarbstoff an; erstere blieb hauptsächlich in Lösung, der Disazofarbstoff fiel aus. Nach mehrstündigem Erhitzen wurden die einzelnen Versuche aufgearbeitet; es wurden jeweils Farbstoff, Mutterlauge und Waschwasser getrennt untersucht.

In den gelben bis braungelben Filtraten war Antidiazotat mit essigsaurem 1,8-Naphthylendiamin in allen vier Fällen (ohne Zusatz) nachzuweisen, wie erwartet wurde. Nigrogen B und gelöster Farbstoff war nirgends vorhanden.

Das überschüssige Antidiazotat hat sich bei dem Zusatz von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ störend bemerkbar gemacht; die mit Hilfe dieser Zusätze erzeugten Farbstoffe sind unbrauchbar. Ohne Zusatz, besonders aber wenn man mit $NaHCO_3$ arbeitet, sind trotz Gegenwart überschüssigen Antidiazotats brauchbare Ergebnisse erzielt worden. Der Disazofarbstoff liegt hier in guter Reinheit vor und weist einen tiefen Schwarzton auf. Er zeigt, in Substanz untersucht, die von der Praxis geforderte Widerstandsfähigkeit und Unlöslichkeit gegenüber kalten und heißen, neutralen, sauren und alkalischen wäßrigen Flüssigkeiten.

C. Verhalten der 2,1-Naphtholsulfonsäuren gegen Antidiazotat und Diazoniumchlorid

VII. Eine neue maßanalytische Bestimmungsmethode der 2,1-Naphtholsulfonsäure

Für die unten geschilderten quantitativen Ansätze war es erwünscht, den Gehalt der 2,1-Naphtholsulfonsäure genau zu ermitteln. Die Technik bedient sich für diesen Zweck einer Methode, die auf der von Tobias[1]) erwähnten Eigenschaft der Säure beruht, beim Kochen einer nicht zu verdünnten Lösung mit Mineralsäuren unter Abspaltung der Sulfogruppe in β-Naphthol überzugehen, das dann auf üblichem Wege titrimetrisch bestimmt wird. Wie aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist, benötigt diese Methode geraume Zeit, da die quantitative Überführung der Säure in β-Naphthol bei nicht Innehaltung bestimmter Bedingungen träge und nicht quantitativ verläuft.

Alte Methode

Lösungen:

1. Eine Lösung des Na-Salzes der 2,6-Naphthylaminsulfonsäure, genau n/20, die als Bezugslösung zur Einstellung der Diazoniumlösung diente.

---

[1]) D. R. P. 74688.

2. Eine Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, etwa n/20. Nitrosaminrotpaste, 25 prozent., mit 15 ccm HCl, 25 prozent. nach Lösen in Wasser isomerisiert, nach dem Filtrieren auf 500 ccm eingestellt.

3. Eine Lösung des Na-Salzes der 2,1-Naphtholmonosulfonsäure: 12,3 g des technischen Produktes, in Wasser gelöst, auf 500 ccm eingestellt.

Versuche:

1. 10 ccm 2,1-Säure wurden mit 3 g konz. H_2SO_4 30 Minuten lang unter Rückfluß gekocht (die Lösung war also etwa 33 prozent. an H_2SO_4). Beim Erkalten krystallisierte β-Naphthol aus. Dessen Titration (verbraucht wurden 14,95 ccm der Lösung) ergab einen Gehalt der 2,1-Säure — die Werte beziehen sich durchgängig auf den Gehalt an Mononatriumsalz — zu **74,75 %**.

2. Versuch analog 1, Siededauer 45 Minuten. Zur Titration des β-Naphthols verbraucht: 17,46 ccm Diazoniumlösung = 17,32 ccm normal. Gehalt der 2,1-Säure: **86,6 %**.

3. Versuch analog 1, Siededauer 60 Minuten. Zur Titration des β-Naphthols verbraucht: 17,5 ccm Diazoniumlösung = 17,37 ccm normal. Gehalt der 2,1-Säure: **86,85 %**.

Diese Ergebnisse zeigen, daß zur vollständigen Abspaltung der Sulfogruppe die 2,1-Säure mindestens 45 Minuten, besser aber 60 Minuten lang mit etwa 33 prozent. Schwefelsäure gekocht werden muß.

Neue Methode

Verwendete Lösungen wie auf S. 244.

1. Titrationen unter Eingießen des Kupplungsproduktes in Salzsäure und in 2,6-Säure (3 Gefäße).

Zu 10 ccm der 2,1-Säure wurden 20 ccm $NaHCO_3$-Lösung (8 g auf 100 ccm Wasser) und 25 ccm Diazoniumlösung unter gutem Umrühren gegeben, wobei sich die Lösung infolge der Entstehung des Diazooxykörper[1]) gelb färbte. Beim Eingießen der Lösung in 3 ccm HCl, 25 prozent., fiel Pararot in Flocken aus. Das Reaktionsgemisch wurde in 20 ccm 2,6-Säure (vgl. oben) eingetragen, die mit 20 ccm Bicarbonatlösung (gesättigt)

[1]) Vgl. Bucherer u. Tama, dies. Journ. [2], a. a. O.

versetzt worden waren. Im Mittel wurden zur Rücktitration der 2,6-Säure 12,85 ccm Diazoniumlösung verbraucht.

Berechnung: Man addiert die verbrauchten Kubikzentimeter Diazoniumlösung: 25 + 12,85 = 37,85 ccm = 37,56 ccm n/20-Lösung und subtrahiert die der zugesetzten 2,6-Säure entsprechenden Kubikzentimeter: 37,56 — 20 = 17,56 ccm n/20-Lösung. Hieraus ergibt sich der Gehalt des Mononatriumsalzes der Säure zu: **87,8 %**.

2. Titrationen unter Zugabe von HCl zum Kupplungsprodukt und Eingießen in 2,6-Säure (2 Gefäße).

Die Versuche wurden analog 1. ausgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß die 3 ccm HCl, 25 prozent., zur Lösung der Diazooxyverbindung zugesetzt wurden.

a) Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: 37,56 ccm n/20-Lösung. Für 2,1-Säure ergibt sich 17,56 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure **87,8 %**.

b) Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: 37,32 ccm n/20-Lösung. Demnach verbleiben für 2,1-Säure: 17,32 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure **86,6 %**.

Der folgende Versuch 2c wurde mit nur 20 ccm anfangs zugesetzter Diazoniumlösung und 5 ccm 2,6-Säure unter Einhaltung sonst gleicher Bedingungen und Mengenverhältnisse ausgeführt.

c) Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: 22,3 ccm n/20-Lösung. Daraus ergibt sich für 2,1-Säure: 22,3—5 = 17,3 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure **86,5 %**.

3. Titrationen unter Zugießen sowohl von HCl als auch von 2,6-Säure zum primären Kupplungsprodukt (nur 1 Gefäß). Die Versuche wurden analog 2 ausgeführt mit dem Unterschied, daß nach der Zugabe der Salzsäure zunächst die 2,6-Säure hinzugefügt und erst dann mit Bicarbonat neutral gemacht wurde.

Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: a) 37,37, b) 37,56, c) 37,17 ccm n/20-Lösung.

Die 2,1-Säure entspricht: a) 17,37, b) 17,56, c) 17,27 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure: a) 86,85 %, b) 87,8 %, c) 86,35 %.

Der folgende Versuch wurde entsprechend den unter 2c) angegebenen Mengen ausgeführt.

d) Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: 22,2 cm n/20-Lösung.

Die 2,1-Säure entspricht 17,2 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure: **86,0%**.

Für den Prozentgehalt des Mononatriumsalzes der 2,1-Säure ergibt sich als Mittelwert: **86,21** und hieraus für die freie 2,1-Säure ein Prozentgehalt von $(86{,}21 \cdot 224) : 246 = \mathbf{78{,}5}$.

Die gefundenen Werte zeigen sowohl untereinander als auch verglichen mit den Ergebnissen der in der Technik bisher üblichen Methode zufriedenstellende Übereinstimmung, so daß die rasch und bequem zum Ziel führende endgültige Form 3 der neuen Methode für die maßanalytische Bestimmung der 2,1-Säure empfohlen werden kann.

Es geht aus den Vergleichsversuchen hervor, daß es belanglos ist, ob man die Lösung der Diazooxyverbindung in überschüssige Salzsäure eingießt, oder ob man umgekehrt die HCl im Überschuß zu der Diazooxylösung gibt. Ferner spielt es keine Rolle, ob man das salzsaure Reaktionsgemisch aus Pararot und Diazoniumchlorid in die Lösung der 2,6-Naphthylaminsulfonsäure einträgt, oder ob man umgekehrt die Lösung der 2,6-Säure der Reaktionsmischung einverleibt. Infolgedessen läßt sich nach der neuen Methode die 2,1-Naphtholsulfonsäure mit wenigen Handgriffen innerhalb der für eine einfache Titration notwendigen Zeit bestimmen, da sämtliche Umsetzungen in einem einzigen Gefäß in wenigen Minuten vollzogen werden können.

VIII. Verhalten der 2,1-Naphtholsulfonsäure gegen Antidiazotat und Diazoniumchlorid

a) Umsetzung der 2,1-Naphtholsulfosäure mit p-Nitro-antidiazobenzol-Na in alkalischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen

1. Ansatz $^1/_{10}$ Mol., Umsetzung in sodaalkalischer Lösung, kalt und in der Siedehitze.

31 g Mononatriumsalz der 2,1-Säure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 50 ccm Sodalösung, 38 prozent. und 80 g Nitrosaminrotpaste, 25 prozent., zugesetzt. Die 2,1-Säure ist in geringem Überschuß angewendet.

Trotz häufigen Umschüttelns vollzog sich bei Zimmertemperatur die Umsetzung langsam. Nach Verlauf von zwei Stunden hatte sich die Flüssigkeit rot gefärbt; es war in geringer Menge ein rotbrauner flockiger Niederschlag entstanden, der hauptsächlich aus Pararot bestand. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden lang auf dem Dampfbad erhitzt, wobei die beobachtete Färbung und Ausscheidung an Stärke zunahm.

Einige Kubikzentimeter des noch nicht erwärmten Ansatzes wurden, nach Beseitigung eines dunkeln harzigen Produktes durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure, nach dem Filtrieren ammoniakalisch gemacht und die gelbe Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Zusatz von konz. Kalilauge zu der stark eingeengten Lösung wurde ein gallertartiger, gelbbrauner Körper mit grünem Stich abgeschieden, der das dem „löslichen Gelb I" eigentümliche Verhalten zeigte[1]): leichte Löslichkeit im Wasser und Alkohol, kein Farbumschlag mit Natronlauge, deutlicher SO_3-Geruch beim Erhitzen mit Salzsäure unter Entstehung des „schwer löslichen Gelb II"[2]), das beim Abkühlen der heißen Lösung in kanariengelben Flocken ausfiel und mit Natronlauge die typische kirschrote Färbung gab.

Der 6 Stunden erhitzte Ansatz wurde, nach dem Filtrieren, mit Salzsäure schwach kongosauer gemacht, wobei ein schwarzes, harziges Produkt abgeschieden wurde, das in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer mit brauner Farbe löslich war, während es sich in verdünntem Ätzalkali mit braunroter Farbe löste, desgleichen in konz. Schwefelsäure. Gewicht der trockenen Substanz: 3 g.

Das saure Filtrat trübte sich innerhalb von 8 Tagen beim Stehen unter Abscheidung kanariengelber Flocken und intensiver SO_2-Entwicklung. Das im Gewicht von 17 g isolierte gelbe Produkt erwies sich gemäß seinem weiter oben geschilderten Verhalten als „schwer lösliches Gelb II".

2. Ansatz $^1/_{10}$ Mol., Umsetzung in sodaalkalischer Lösung bei Zimmertemperatur.

Der Versuch wurde analog 1, jedoch, in der Absicht, die Entstehung harziger Nebenprodukte zu vermeiden, bei Zimmer-

[1]) Vgl. Bucherer u. Tama, dies. Journ. [2] **127**, 53 (1930).
[2]) Vgl. Bucherer u. Tama, a. a. O.

temperatur ausgeführt. Nach 9 Tagen hatte sich die Lösung unter geringer Abscheidung braunroter Flocken bräunlichgelb gefärbt. Das Antidiazotat war vollständig verschwunden, wie die Kupplungsprobe mit R-Salz ergab. Beim Versetzen eines Teiles der Lösung mit Salzsäure wurden wie oben dunkle harzige Verunreinigungen abgeschieden, wonach mit Kalilauge aus dem Filtrat eine reichliche Menge des unter 1. beschriebenen „leicht löslichen Gelb I" ausgefällt werden konnte. Nach 16 Tagen hatte sich in der Reaktionsflüssigkeit eine reichliche Menge einer braunen Schmiere gebildet, die abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde; die getrocknete Substanz wog 1,2 g. Das Filtrat war zwar durch in Lösung verbliebene Verunreinigungen dunkelbraun gefärbt, enthielt aber vorwiegend „lösliches Gelb I".

Der geschilderte Versuch zeigt trotz der niedrigen Temperatur einen nur unvollkommenen Verlauf der Reaktion, woraus hervorgeht, daß sich stärkere Sodaalkalität des Reaktionsmediums für die erstrebte glatte Bildung von „Gelb I" nicht eignet.

3. Ansatz $^1/_{20}$ Mol., Umsetzung in wäßriger Lösung ohne Zusatz, in der Siedehitze.

16 g Mononatriumsalz der 2,1-Säure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 40 g dazu Nitrosaminrotpaste, 25 prozent., gegeben. Die Lösung zeigte gegenüber Phenolphthaleinpapier ganz schwache alkalische Reaktion. Da bei der Umsetzung 1 Äquivalent NaOH entsteht, so enthält schließlich die etwa 140 ccm betragende Reaktionsflüssigkeit etwa 2 g Ätznatron.

Beim Erhitzen unter Rückfluß entstand die bräunlichrote Färbung rasch; es war anfangs Schäumen bemerkbar. Nach 30 Minuten hatte sich eine Flockenabscheidung, aus Pararot bestehend, vollzogen, auch war deutlicher Geruch nach Nitrobenzol wahrzunehmen. Nach 45 Minuten war alles Antidiazotat verschwunden, wie durch Kuppeln mit R-Salz festgestellt wurde. Der Aufguß ließ deutlich „Gelb I" erkennen, das aber infolge gelöster Nebenprodukte (vgl. unten) beim Betupfen mit Natronlauge nach Gelbbraun umschlug. Nach 16stündigem Kochen wurde vom amorphen, roten Niederschlag abgesaugt (Trockensubstanz 0,7 g Pararot, unrein). Im Filtrat befand sich „Gelb I", das sich aber noch als stark verunreinigt erwies.

Offenbar wurde durch das Freiwerden des Alkalis eine teilweise Umwandlung des „Gelb I“ in „Gelb II“ bewirkt.

4. Ansatz $^1/_{10}$ Mol., Umsetzung in bicarbonatischer Lösung bei Zimmertemperatur.

Bei dieser analog 2. ausgeführten Reaktion wird das entstehende Ätznatron in Soda übergeführt, so daß die Lösung lediglich schwach sodaalkalisch werden kann, während bei der Versuchsanordnung 1 und 2 sich zur Sodaalkalität diejenige des entstehenden Ätznatrons hinzuaddiert.

31 g Mononatriumsalz der 2,1-Säure wurden gelöst in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 20 g gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und 80 g Nitrosaminrotpaste, 25 prozent., alsdann wurde auf 500 ccm aufgefüllt.

Im Verlauf mehrerer Stunden trat allmählich Braunfärbung der Lösung ein. Der Aufguß zeigte einen braunen Kern mit gelbem Auslauf, der mit Salzsäure sofort intensiv rot wurde (Pararot) und mit Natronlauge Violettfärbung gab, beides der Diazooxyverbindung eigentümliche Reaktionen. Nach 70 Stunden war der Diazooxykörper verschwunden — es trat mit Salzsäure keine Pararotbildung mehr auf —, jedoch erfolgte mit Natronlauge noch ein sichtbarer Umschlag nach Violett.

5 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden filtriert; der ausgewaschene rote Rückstand erwies sich als Pararot. Beim Ansäuern mit Salzsäure schlug das braunrote Filtrat nach Gelb um, gleichzeitig schieden sich reichlich dunkle Flocken eines Harzes ab. Die Beständigkeit der gelben Lösung gegenüber Natronlauge ließ auf die Anwesenheit von „Gelb I“ schließen, desgleichen die Tatsache, daß beim Sauerkochen der Lösung „Gelb II“ entstand.

5. Ansatz $^1/_{10}$ Mol., Umsetzung unter Zusatz von Natriumbicarbonat und 12 g Calciumchlorid bei Zimmertemperatur. Es war beabsichtigt, die aus Bicarbonat und Natronlauge entstehende Soda unschädlich zu machen und dadurch eine neutrale Reaktion herbeizuführen. Die Umsetzungen vollzogen sich ganz analog dem Fall 4; jedoch war der Diazooxykörper etwas länger nachzuweisen als im vorangegangenen Versuch.

Überblickt man die geschilderten Versuche, so findet man, daß in mehr oder minder alkalischem, sowie in neutralem

wäßrigen Medium p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit 2,1-Naphtholsulfonsäure zwar ähnliche Endprodukte wie das zugehörende Diazoniumchlorid zu liefern vermag; jedoch dürfte der Reaktionsmechanismus sich nicht unerheblich anders gestalten. Infolge des geringeren Reaktionsvermögens des Antidiazotats vollzieht sich die Bildung des „Gelb I" langsam und unter Auftreten von unerwünschten Nebenprodukten, wie Pararot und dunklen, harzigen Körpern.[1]) Die Versuche deuten darauf hin, daß in neutraler und durch Bicarbonatzusatz schwach sodaalkalisch gehaltener wäßriger Lösung (Fall 4 und 5) die Reaktion in beabsichtigtem Sinne, d. h. unter Entstehung von „Gelb I" verläuft, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, während ein stärker alkalisches Medium die Umsetzung offenbar ungünstig beeinflußt.

b) Umsetzung der 2,1-Naphtholsulfonsäure mit einigen Diazoniumchloriden in bicarbonatischer Lösung[2])

α) Umsetzung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

$^1/_{10}$ Mol. Mononatriumsalz der 2,1-Säure + 10% Überschuß: 30 g; $^1/_{10}$ Mol. Antidiazotat: 83 g Nitrosaminrotpaste, 25 prozent., mit $^3/_{10}$ Mol. HCl isomerisiert; $^1/_{10}$ Mol. $NaHCO_3$: 105 ccm Lösung, 8 prozent. (= 8,4 g).

Die 30 g Natriumsalz der 2,1-Säure wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und in einem Literstutzen mit 300 ccm gesättigter Natriumbicarbonatlösung verrührt. Die nach obigem Mengenverhältnis hergestellte Diazoniumlösung, die filtriert und kurz vor ihrer Verwendung mit der angegebenen Menge Bicarbonat abgestumpft worden war, wurde unter kräftigem Turbinierem in dünnem Strahl zu der Lösung der 2,1-Säure gegeben. Obwohl die Salzsäure abgestumpft worden war, hatte sich in der gelben Lösung der entstandenen Diazooxyverbindung gleichzeitig doch eine geringe Menge Pararot (etwa 2 g) gebildet, das durch Filtrieren entfernt wurde. Die klare gelbe Lösung wurde in eine Mischung von 80 ccm

[1]) Die eingehende Untersuchung über das Verhalten von Antidiazotat in Bicarbonat-Lösung führte zu überraschenden Ergebnissen, über die demnächst berichtet werden soll.

[2]) Vgl. Bucherer u. Tama, a. a. O.

11 n-NaOH und 80 ccm Wasser eingerührt, wobei sich sofort die in Lösung verbleibende violette Verbindung bildete, die innerhalb von 24 Stunden beim Stehenlassen in der Kälte vollständig in „Gelb I" überging. Mit Natronlauge zeigte die gelbe Lösung keinen Umschlag, was auf die Reinheit des „Gelb I" schließen ließ. Zur Ausfällung der geringen Verunreinigungen wurde mit Salzsäure angesäuert (Temperatur nicht über 30°) und filtriert. Nach mehrtägigem Stehen der sauren Lösung bei Zimmertemperatur schied sich eine größere Menge eines backenden braunschwarzen Produktes aus, das durch Filtrieren abgeschieden wurde. In der Lösung befand sich bereits eine mit Natronlauge durch den charakteristischen Umschlag nach Kirschrot deutlich nachweisbare Menge von „Gelb II".

Um zu „Gelb I" zu gelangen, darf man nach obigen Erfahrungen die schwach angesäuerte Lösung der Verbindung keinesfalls längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, da sich hierbei bereits allmählich „Gelb II" zu bilden vermag.

β) Umsetzung mit Benzoldiazoniumchlorid

Eine bicarbonatische Lösung von 2,1-Säure wurde unter sorgfältigem Umschütteln mit einer durch Bicarbonat abgestumpften Lösung von Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Erst nach etwa 10 Minuten reagierte die gelbe Lösung des Reaktionsgemisches beim Eintragen einer Probe in starke Salzsäure unter sofortiger Farbstoffausflockung. Alsbald schied auch die Reaktionslösung von selbst Farbstoff ab, dessen Menge rasch anwuchs. Nebenher zersetzte sich das unbeständige Diazoniumsalz. Der abfiltrierte und ausgewaschene rote Farbstoff erwies sich in seinen Eigenschaften (Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure und alkoholischer Natronlauge) als übereinstimmend mit Anilin-diazo-β-Naphthol.

Das Versuchsergebnis deutet darauf hin, daß 2,1-Naphtholsulfonsäure auch mit Benzoldiazoniumchlorid eine Diazooxyverbindung zu bilden vermag, die außerordentlich unbeständig ist und rasch in den entsprechenden β-Naphtholfarbstoff übergeht.

γ) Umsetzung mit diazotiertem p-Nitro-o-Anisidin

Bei Innehaltung derselben Bedingungen wie im vorhergehenden Versuch erhielt man augenblicklich eine gelbe Lösung (Diazooxyverbindung), die mit Salzsäure sofort den Farbstoff 5-Nitro-2-anisidin-diazo-β-Naphthol abschied.

Mit Natronlauge bildete sich, analog dem Versuch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, eine violettrote Lösung, die mit Salzsäure nach Blaßgelb umschlug und mit Natronlauge wieder das ursprüngliche Violett annahm. Die bicarbonatische gelbe Reaktionslösung schied rascher Azofarbstoff ab als die entsprechende Lösung der Diazooxyverbindung aus diazotiertem p-Nitranilin und 2,1-Naphtholsulfonsäure. Nach 2 Tagen war die selbständig erfolgende Umsetzung vollendet, das Filtrat ergab mit Salzsäure keine Farbstoffbildung mehr, während 2,1-Säure im geringen Überschuß noch anwesend war.

IX. Kupplungen der K-, J- und γ-Säure mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins

Darstellung und Aufarbeitung der Farbstoffe

Je 0,1 Mol. Aminonaphtholsulfonsäure wurde mit einem Äquivalent Soda gelöst, so daß die Reaktionsflüssigkeit schwach sodaalkalisch reagierte, und sodann je 0,09 Mol. Antidiazotatlösung zu den einzelnen Säurelösungen hinzugefügt.

Die Reaktionslösungen von etwa 800 ccm Gesamtvolumen wurden gut verrührt und zunächst einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierbei konnte im Höchstfall im Reaktionsgemisch $^1/_{10}$ Mol. = 4 g Ätznatron entstehen. In allen drei Fällen war alsbald kräftige Farbstoffbildung zu erkennen. Nach eintägigem Erhitzen der Ansätze auf dem Dampfbad, wobei von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt wurde, war in allen 3 Fällen quantitative Umsetzung eingetreten, daran zu erkennen, daß sich in ausgesalzenen Filtratproben mit essigsaurem 1,8-Naphthylendiamin Antidiazotat nicht mehr nachweisen ließ.

a) Der K-Säurefarbstoff war fast vollständig ausgefallen und zeigte, in Lösung auf Fließpapier gegossen, außer geringen Verunreinigungen Einheitlichkeit des Aussehens. Seine violette Lösung schlug mit Salzsäure nach dem für den reinen

Oxy–Mono–Azofarbstoff charakteristischen Rot um. Der Farbstoff wurde abgesaugt, mit Kochsalzlösung (1 Teil gesättigte Lösung auf 1 Teil Wasser) wiederholt ausgewaschen und getrocknet; Ausbeute 40 g. Die Mutterlauge enthielt neben wenig gelöstem Farbstoff vornehmlich Verunreinigungen.

Die Aufgüsse der Farbstoffe von J- und γ-Säure boten kein einheitliches Aussehen auf Fließpapier. Der Auslauf zeigte eine vom Kern abweichende Färbung, so daß bei der Aufarbeitung die Möglichkeit der Trennung der beiden isomeren Farbstoffe im Auge behalten wurde.

b) Die braune Lösung des J-Säureansatzes, die nur ganz wenig ausgeschiedenen Farbstoff enthielt, wurde in der Hitze vorsichtig, ohne daß die Reaktion kongosauer wurde, mit Salzsäure versetzt, bis der schwer lösliche Anteil des Farbstoffgemisches ausgefällt war. Der Farbstoff wurde heiß abgesaugt. Durch Auswaschen mit einer Lösung, die aus einem Teil gesättigter Kochsalzlösung und 5 Teilen Wasser bereitet war, gelang es, ihn zu reinigen. Der getrocknete Farbstoff wog 21 g. Der Aufguß seiner sodaalkalischen Lösung auf Fließpapier war braungelb und schlug um mit NH_3 nach rotviolett, Rand blau; mit Na_2CO_3 nach rotviolett; mit NaOH nach blauviolett; mit Essigsäure und HCl nach rötlichgelb.

Der ausgeschiedene Farbstoff ist als identisch anzusehen mit demjenigen, der bei der Kupplung mit Antidiazotat in ausgesprochen sodaalkalischer Lösung erhalten wird und der als p-Oxyazofarbstoff erkannt wurde.

Durch Ansäuern der braunvioletten Mutterlauge in der Hitze mit Salzsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion ließ sich der isomere Farbstoff ausfällen; er wurde abgesaugt und getrocknet. Der Aufguß seiner sodaalkalischen Lösung auf Fließpapier ist rötlichbraun; er schlägt um mit NH_3 oder Soda nach schmutzigviolett; mit NaOH nach graublau; mit Essigsäure und HCl nach blaustichig rot. Er hat große Ähnlichkeit mit dem in acetatischer Lösung mit Antidiazotat erhaltenen Produkt (vgl. unten) und ist als o-Oxyazofarbstoff anzusprechen.

c) Aus der violetten Lösung des γ-Säureansatzes wurde in der Hitze durch mäßigen Sodazusatz der eine der beiden isomeren Farbstoffe ausgefällt, abgesaugt und mit einer Lösung

von 5 Teilen gesättigter Sodalösung auf 100 Teile Wasser rein gewaschen; die getrocknete Substanz wog 16 g.

Der Aufguß auf Fließpapier ist olivgrün; er schlägt um mit NH_3 und konz. Sodalösung nach graugrün; mit NaOH nach blauviolett mit violettem Rand; mit Essigsäure nach Gelbrot; mit HCl nach Zwiebelrot. Der in Wasser mit violetter Farbe schwer lösliche Farbstoff ist durch Soda sehr leicht mit braunroter, auf Fließpapier olivgrüner Farbe ausfällbar. Er ähnelt sehr dem bei der acetatischen Antidiazotatkupplung (vgl. unten) erhaltenen Produkt und ist mit großer Wahrscheinlichkeit der o-Oxyazofarbstoff.

Die Mutterlauge wurde mit 50 g Kochsalz versetzt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach dem Aufkochen wurde der abgeschiedene Farbstoff heiß abgesaugt und getrocknet. Sein Aufguß auf Fließpapier ist violettstichig rot; er schlägt um mit NH_3 nach Violett; mit Soda nach Blauviolett; mit NaOH nach violettstichig blau; mit Essigsäure und HCl nach Gelb. Er ist in Wasser leicht mit bordeauxroter Farbe löslich; seine Lösung schlägt mit Soda nach Violett und mit Säure nach Gelb um. Dieser starke Farbumschlag sowie die große Ähnlichkeit mit dem Produkt der sodaalkalischen Antidiazotatkupplung sprechen für die Konstitution eines p-Oxyazofarbstoffs.

Die Versuche zeigen, daß es bei der Kupplung von γ- und J-Säure mit Antidiazotat wesentlich von den Reaktionsbedingungen abhängt, ob man einen o- oder p-Oxyazofarbstoff erhält. Soda begünstigt die Entstehung des p-, Acetat die des o-Oxyazofarbstoffs. Bei γ- und J-Säure ist es bisher nicht gelungen, durch Veränderung der Konzentration der Soda das Verhältnis, in dem die beiden isomeren Oxyazofarbstoffe entstehen, zu beeinflussen.

Zum Schluß folgt an Hand von leicht anzustellenden Reagenzglasversuchen eine Übersicht über die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen entstehenden Azofarbstoffe der J- und γ-Säure.

Versuchsbedingungen:

1. Mit Antidiazotat in sodaalkalischer Lösung
2. „ „ „ acetatischer Lösung
3. „ „ „ bicarbonatischer Lösung

4. Mit Diazoniumchlorid in bicarbonatischer Lösung
5. „ „ „ acetatischer Lösung
6. „ „ „ salzsaurer Lösung
7. „ Antidiazotat unter Zusatz von $CaCl_2$
8. „ „ „ „ „ $MgCl_2$.

Die antidiazotatischen Kupplungen wurden in der Wärme vollzogen.

Versuchsreihe der J-Säurefarbstoffe: Die Zahlen verweisen auf die gewählten Versuchsbedingungen.

Kupplung gemäß 1. Farbstofflösung: blauviolett (blauer Rand auf Fließpapier); mit HCl gelb; NaOH blau; konz. H_2SO_4 rotviolett, das beim Verdünnen mit H_2O in Gelb übergeht.

Kupplung gemäß 2. Farbstofflösung: gelbrot; mit HCl rötlichgelb; NaOH blauviolett; konz. H_2SO_4 violettrot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 3. Der Farbstoff ist ein Gemisch der Farbstoffe gemäß 1. und 2.; er neigt mehr 1. zu. In konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 4. Farbstofflösung: rotviolett; mit HCl gelbrot; NaOH violett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 5. Farbstofflösung: gelblichrot; mit HCl rötlichgelb; NaOH violett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 6. Farbstofflösung: rotviolett; mit HCl rotviolett; NaOH grauviolett; konz. H_2SO_4 rotviolett, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 7. Der Farbstoff wurde durch Waschen mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) von $CaCl_2$ befreit. Farbstofflösung: rot; mit HCl gelbrot; NaOH violett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 8. Der, wie unter 7. angegeben, gereinigte Farbstoff zeigte die gleichen Eigenschaften wie der Farbstoff Nr. 7.

Mutmaßliche Konstitution der Farbstoffe:

1. p-Oxyazofarbstoff
2. Fast ausschließlich o-Oxyazofarbstoff
3. Mischung beider Oxyazofarbstoffe
4. Etwa zu gleichen Teilen o-Oxy- und o-Aminoazofarbstoff
5. Vorwiegend o-Amino-, wenig o-Oxyazofarbstoff

6. o-Aminoazofarbstoff
7. Vorwiegend p-Oxy-, wenig o-Oxyazofarbstoff
8. Wie 7.

Versuchsreihe der γ-Säurefarbstoffe: Die Zahlen verweisen auf die gewählten Versuchsbedingungen.

Kupplung gemäß 1. Farbstofflösung: graublau; mit HCl gelb; NaOH blau; konz. H_2SO_4 violettrot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 2. Farbstofflösung rotviolett; mit HCl rötlichgelb; NaOH violettblau; konz. H_2SO_4 gelbrot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 3. Der Farbstoff ist fast identisch mit 1. In konz. H_2SO_4 violett, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 4. Farbstofflösung: rotviolett; mit HCl rötlichgelb; NaOH violettblau; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 5. Farbstofflösung: rötlichviolett; mit HCl violettrot; NaOH rötlichviolett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 6. Farbstofflösung: rot; mit HCl rot; NaOH grauviolett; konz. H_2SO_4 violett, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 7. Der Farbstoff wurde durch Waschen mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) vom $CaCl_2$ befreit. Farbstofflösung: rotviolett; mit HCl rot; NaOH violett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt bläulichrot.

Kupplung gemäß 8. Der, wie unter 7. angegeben, gereinigte Farbstoff scheint mit Farbstoff Nr. 7 identisch zu sein.

Mutmaßliche Konstitution der Farbstoffe:

1. p-Oxyazofarbstoff
2. Vorwiegend o-Oxyazofarbstoff, wenig p-Oxyazofarbstoff
3. p-Oxyazofarbstoff
4. o-Oxy-, wenig o-Aminoazofarbstoff
5. Vorwiegend o-Amino-, wenig o-Oxyazofarbstoff
6. o-Aminoazofarbstoff
7. o-Aminoazofarbstoff(?)
8. Wie 7.

Sowohl J- als auch γ-Säure liefern in den beiden äußersten Grenzfällen 1. und 6. einheitliche Farbstoffe der p-Oxy- bzw. o-Aminoreihe. Es entstehen im Falle der sodaalkalischen Antidiazotatkupplung Mischungen von o- und p-Oxyazofarb-

stoffen. Bei schwächer alkalisch bis etwa neutral wirkenden Zusätzen nimmt bei Verwendung von Antidiazotat die o-Oxyazofarbstoffbildung zu. Diazoniumchlorid bewirkt in etwa neutralem Medium bereits deutliche Kupplung auf der Aminoseite; es befindet sich im Gemisch außerdem o-Oxyazofarbstoff, während der p-Oxyazofarbstoff nicht mehr anzutreffen ist. Es ist als besonders auffällig hervorzuheben, daß die Gegenwart von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ allem Anschein nach bei J-Säure ein Gemisch von o- und p-Oxyazofarbstoff, bei γ-Säure dagegen vorwiegend o-Aminoazofarbstoff entstehen läßt.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Die Geschwindigkeit der Ätherbildung zwischen α-Methyl-d-glucosid und Triphenylmethyl-chlorid in Pyridin

Von **Burckhardt Helferich** und **Newell Meade Bigelow**

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen 17. Juni 1931)

Äther des Triphenyl-carbinols haben in der letzten Zeit mehrfach, besonders bei Synthesen in der Zuckergruppe, eine nützliche Rolle gespielt. Es schien daher wünschenswert, an einem Beispiel die Geschwindigkeit ihrer Bildung zu messen.

Gewählt wurde die Reaktion[1]):

Trityl-chlorid + α-Methyl-d-glucosid + Pyridin
= Trityl-α-methyl-d-glucosid + salzsaures Pyridin.

Das Pyridin wurde als Lösungsmittel in erheblichem Überschuß angewandt. Die Konzentration des Glucosids war halbnormal, die des Chlorids halbnormal bzw. normal.

Von dem Auftreten von Zwischenprodukten (komplexer Natur) wurde bei dem großen Überschuß an Pyridin abgesehen.

I. Zunächst wurde der naheliegende Versuch gemacht, die Reaktion durch Beobachtung der Drehung zu verfolgen:

Aus der für Konzentrationen zwischen 2 und 10% konstanten spezifischen Drehung des α-Methylglucosids in Pyridin (Vers. 1) errechnet sich für die Anfangsdrehung einer n/2-Lösung im 2 dm-Rohr $\alpha = +33{,}3^0$.

Doch erniedrigt, wie aus den ersten Werten der Tab. 3 hervorgeht, die Anwesenheit von Tritylchlorid diesen Wert merklich. Er wurde, extrapoliert, auf 32,55° gesetzt.

Die spezifische Drehung von Trityl-α-methyl-d-glucosid in Pyridin bei Gegenwart von einem Mol salzsaurem Pyridin wurde zu $[\alpha]_D = 86{,}7^0$ bestimmt (Vers. 2).

[1]) Ann. 440, 1 (1924).

Unter Berücksichtigung einer Kontraktion des Lösungsvolumens während des Versuchs um 0,78% des Anfangsvolumens errechnet sich die Enddrehung einer n/2-Lösung im 2 dm-Rohr zu $E_{nd} = 38{,}1^0$.

Resultate:

Die Reaktion geht bei 0° nur sehr langsam vor sich (Tab. 1).

Es wurden daher alle weiteren Reaktionen bei 30,0° im Thermostaten durchgeführt.

Nach spätestens 48 Stunden bei 30,0° bleibt die Drehung konstant, die Reaktion ist also zu Ende (Tab. 2).

Eine Konstante der Reaktion 2. Ordnung ließ sich nicht errechnen, einerlei ob die Substanzen in äquimolekularen Mengen (Tab. 3) oder das Chlorid in der doppelten Menge (Tab. 4) angewandt wurden, ob beide Substanzen nacheinander in Pyridin zu n/2-Lösung gelöst wurden, oder ob man normale Lösungen der Substanzen miteinander mischte. (Von den Versuchsreihen sind nur zwei in den Tabellen 3 und 4 angeführt.) Wir schieben dies zum kleinen Teil auf die, bei dem nicht sehr großen Unterschied zwischen Anfangs- und Enddrehung erhebliche Fehlergrenze, die durch Verbrauch des Tritylchlorids in Berührung mit feuchter Luft bei der Probeentnahme noch erheblich vergrößert wird. In erster Linie aber sind wohl daran schuld die Komplexverbindungen, die als Zwischenverbindungen und wohl auch in der Endlösung in Pyridin eine Rolle spielen, die sich mit größenordnungsmäßig vergleichbarer Geschwindigkeit bilden und die Drehung der optisch aktiven Substanzen im Reaktionsgemisch naturgemäß verändern.

Die Reaktion kann offenbar durch Verfolg der Drehung nicht einwandfrei gemessen werden, da die Kenntnis der Zwischenverbindungen und ihrer Drehungen fehlt.

II. Ein besseres Resultat ergab die folgende Methode: Einer Lösung von Tritylchlorid und α-Methyl-d-glucosid werden von Zeit zu Zeit Proben von 5,00 ccm entnommen, in diesen durch Zusatz von 2,0 ccm Wasser noch unverbrauchtes Tritylchlorid in Triphenylcarbinol übergeführt — wobei die entstehende Salzsäure gerade wie bei der Ätherbildung von Pyridin gebunden wird — und dann, nach einer halben Stunde auf 25 ccm mit Wasser aufgefüllt. Dadurch wird Tritanol und Trityläther ausgefällt, in Lösung bleibt das unverbrauchte

α-Methyl-d-glucosid, das durch Drehungsbestimmung — Bestimmung der durch einstündiges Schütteln mit Tierkohle geklärten, nach einstündigem Aufbewahren bei 0° mit etwas frischer Tierkohle klar filtrierten Lösung — quantitativ bestimmt werden kann. Spezifische Drehung des Glucosids bei verschiedenen Konzentrationen in Pyridin–Wassergemisch von 20 Vol.-% Pyridin (Vers. 3)

$$[\alpha]_D^{20} = +158{,}1.$$

Korrigiert werden muß diese Drehung deswegen, weil Trityl-α-methyl-d-glucosid in 20proz. Pyridin nicht ganz unlöslich ist. Doch wird diese Korrektur erheblich herabgesetzt durch einen Gehalt der Lösung an salzsaurem Pyridin, das ja bei der Reaktion entsteht, und weiter dadurch, daß — wie es den Versuchen entspricht — beim Zusatz von Wasser zur Pyridinlösung Trityläther und Tritanol ausgefällt werden. Die so bestimmte Drehung von +0,07° (2 dm-Rohr) entspricht einem mehrere Tage, also bis zum völligen Verbrauch des Glucosids durchgeführten Versuch (Tab. 5). (Adsorption?) (Vers. 4).

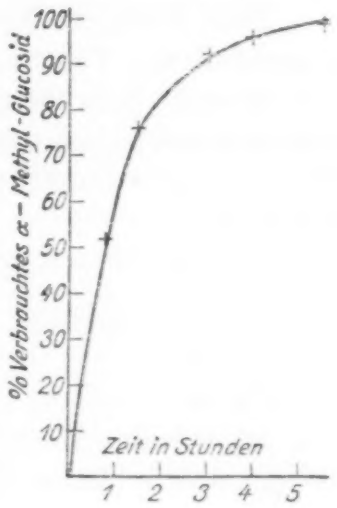


Fig. 1.

Bei Verwendung äquivalenter Mengen von Tritylchlorid und α-Methylglucosid zeigte sich noch keine voll befriedigende Konstanz der Reaktion (Tab. 6).

Bei Verwendung von 2 Mol. Tritylchlorid auf 1 Mol. Glucosid ergab sich eine befriedigende Konstante (2. Ordnung, Tab. 7 und Fig. 1). Die geringe Steigerung der Reaktionskonstante im mittleren Teil des Reaktionsverlaufs deutet wiederum auf Zwischenverbindungen (komplexer Natur) hin.

Für die präparative Darstellung von Trityläthern ergibt sich aus den Versuchen:

Bei genügend langer Versuchsdauer verläuft die Reaktion praktisch vollständig.

Ein Überschuß von Tritylchlorid ist empfehlenswert, wenn die Trennung des gewünschten Trityläthers von Tritanol ohne Schwierigkeit möglich ist.

Eine Andeutung dafür, daß außer dem primären Hydroxyl im α-Methylglucosid noch weitere Hydroxyle veräthert werden hat sich auch bei diesen Versuchen nicht ergeben.

Versuche und Belege

Versuch 1: Drehung von α-Methyl-d-glucosid in Pyridin bei verschiedener Konzentration.

$$[\alpha]_D^{20} = + 3{,}39 \times 10{,}00/0{,}1981 \times 1 = + 171{,}2^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 5{,}851 \times 0{,}00/0{,}3390 \times 1 = + 172{,}6^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 17{,}21 \times 10{,}00/1{,}0040 \times 1 = + 171{,}4^\circ$$

Durchschnitt = 171,7°

Versuch 2: Drehung von Trityl-α-methyl-d-glucosid in Pyridin bei Gegenwart von einem Mol. salzsaurem Pyridin.

Eine gewogene Menge Pyridin (z. B. 0,395 g) wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit trocknem Chlorwasserstoff in das salzsaure Salz übergeführt, der Überschuß von Chlorwasserstoff abgepumpt und das Salz durch Zusatz von der äquivalenten Menge Trityl-chlorid und Pyridin zu 10,00 ccm in Lösung gebracht.

$$[\alpha]_D^{20} = + 19{,}22 \times 10{,}00/2{,}2429 \times 1 = + 85{,}70^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 38{,}55 \times 10{,}00/2{,}1993 \times 2 = + 87{,}65^\circ$$

Mittel = + 86,7°

Es sei erwähnt, daß salzsaures Pyridin erst bei Zusatz von äquivalenten Mengen Tritylchlorid sich in Pyridin zu einer halbnormalen Lösung löst (Komplexbildung?).

Tabelle 1

0,4328 normale Lösung von Tritylchlorid und von α-Methylglucosid in Pyridin bei 0°.

Anfangsdrehung (zur Zeit $t = 0$) = + 14,09°; Enddrehung = + 16,49°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (1 dm-Rohr)	$= \frac{\text{Verbrauchter Bruchteil}}{\frac{\alpha - \text{Anfangsdrehung}}{\text{Enddrehung} - \text{Anfangsdrehung}}}$
3,3	14,20	0,05
5,1	14,25	0,07
22,1	15,03	0,39
46,0	15,35	0,53
57,9	15,51	0,59
70,7	15,56	0,61

Tabelle 2

n/2-Lösung von Tritylchlorid und α-Methylglucosid in Pyridin bei 30°.

Anfangsdrehung = + 32,55°; Enddrehung = + 37,81°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	$= \frac{\text{Verbrauchter Bruchteil}}{\frac{\alpha\text{—Anfangsdrehung}}{\text{Enddrehung—Anfangsdrehung}}}$
48,2	37,67	0,97
142,0	37,88	1,01
166,5	37,83	1,00

Bemerkung: Bei diesem Versuch wurde eine Kontraktion von 50,00 ccm auf 49,61 ccm nach Beendigung der Reaktion festgestellt. Die Lösung wurde bei dem Versuch wieder auf 50,00 ccm aufgefüllt.

Tabelle 3

n/2-Lösung von Tritylchlorid und von α-Methylglucosid in Pyridin bei 30,0°.

$A = 0{,}50$.

Anfangsdrehung: + 32,55°; Enddrehung: + 38,1°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	$x = \frac{\alpha\text{—Anfdrhg.} \cdot 0{,}5}{\text{Enddrhg.—Anfdrhg.}}$	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(A-x)\,A}$
0,08	+32,76°	0,02	0,94
0,15	32,92	0,03	0,95
0,25	33,06	0,05	0,81
0,53	33,80	0,11	1,09
1,00	34,78	0,20	1,34
2,16	36,94	0,39	3,46

Tabelle 4

13,92 g Tritylchlorid (= n) und 4,85 g α-Methylglucosid (= n/2) zu 50,00 ccm in Pyridin gelöst, bei 30°. $A = 1{,}0$. $B = 0{,}5$

Anfangsdrehung = + 32,55°; Enddrehung = + 38,1°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	$x = \frac{(\alpha\text{—Anfangsdrehung})}{(\text{Enddrhg.—Anfdrhg.})} \cdot 0{,}5$	$K = \frac{1}{(A-B)\cdot t \cdot 0{,}4343} \log \frac{(A-x)\,B}{(B-x)\,A}$
0,57	34,10	0,14	0,62
1,07	36,39	0,35	1,45
1,70	37,38	0,44	1,81
2,38	37,98	0,49	2,72

Versuch 3: Drehung von α-Methyl-d-glucosid in mit Wasser verdünntem Pyridin (von 20 Vol.-%):

$$[\alpha]_D^{20} = + 1{,}93 \times 25{,}00/0{,}1513 \times 2 = + 159{,}5^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 2{,}36 \times 25{,}00/0{,}3785 \times 1 = + 156{,}0^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 4{,}38 \times 25{,}00/0{,}6914 \times 1 = + 158{,}5^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 7{,}55 \times 25{,}00/1{,}1876 \times 1 = + 158{,}9^\circ$$

Durchschnitt $= + 158{,}9^\circ$

Versuch 4: Drehung von Trityl-α-methyl-d-glucosid in 20 prozentigem wäßrigem Pyridin:

a) In 5 ccm Pyridin wurden Proben von Trityl-α-methyl-d-glucosid gelöst, mit Wasser zu 25,0 ccm aufgefüllt und das ausgefällte Trityl-glucosid mit Tierkohle durch Schütteln, Abkühlen und Filtrieren wie oben für den Hauptversuch beschrieben, entfernt. Drehung des Filtrats (2 dm-Rohr): + 0,79; + 0,77; + 0,68; + 0,51; Durchschnitt: + 0,69°.

b) Dasselbe bei Gegenwart von salzsaurem Pyridin (1 Mol). 1,01 ccm Pyridin wird mit trocknem Chlorwasserstoff in salzsaures Salz übergeführt (vgl. oben) und mit 5,451 g Trityl-α-methyl-d-Glucosid zu 25 ccm in absolutem Pyridin gelöst. Probeentnahme und Behandlung wie beim Hauptversuch beschrieben. Drehung des Filtrats (2 dm-Rohr): + 0,35; + 0,31; + 0,38; + 0,28; Durchschnitt: 0,33°.

c) Dasselbe bei gleichzeitiger Ausfällung von Triphenylcarbinol: Wie bei b) beschrieben, nur wurde außerdem noch 3,482 g Tritylchlorid der Pyridinlösung zugesetzt. Ausfällung, Klärung und Filtrieren wie beim Hauptversuch beschrieben. Drehung des Filtrats im 2 dm-Rohr + 0,07; + 0,06; + 0,06; + 0,11; Durchschnitt: + 0,07°.

Tabelle 5

Äquivalente Mengen, halbnormale Lösung bei 30°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)
89,5	0,09°
186,0	0,09°

Tabelle 6

4,85 g α-Methylglucosid und 6,96 g Tritylchlorid zu 50,00 ccm in Pyridin aufgelöst: Äquivalente Mengen in halbnormaler Lösung; bei 30° durchgeführt. $A = 0{,}5$.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	$x = A - \frac{(\alpha - 0{,}33) \cdot 25 \cdot 1000}{158{,}2 \cdot 2 \cdot 194 \cdot 5}$	$K = \frac{x}{t \cdot (A - x)\, A}$
1,0	−3,97°	0,20	1,33
2,0	2,83	0,30	1,50
3,2	2,17	0,35	1,46
4,0	1,86	0,38	1,58
5,4	1,59	0,40	1,48
7,3	1,35	0,42	1,44
11,6	1,07	0,44	1,27
(25,8)	(1,00)	(0,45)	(0,70)

Tabelle 7

4,85 g α-Methylglucosid und 13,92 g Tritylchlorid (2 Mol.) zu 50,00 ccm in Pyridin aufgelöst (d. i. Tritylchlorid in normaler, α-Methylglucosid in halbnormaler Lösung) bei 30° durchgeführt. $A = 1$; $B = 0{,}5$.

in :n	Drehung α (2 dm-Rohr)	$x = B - \frac{(\alpha - 0{,}07) \cdot 25 \cdot 1000}{158{,}2 \cdot 2 \cdot 194 \cdot 5}$	$K = \frac{1}{(A - B) \cdot t \cdot 0{,}4343} \log \frac{(A - x)\, B}{(B - x)\, A}$
8	−3,01°	0,26	1,08
5	1,54	0,38	1,27
0	0,52	0,46	1,27
1	0,28	0,48	1,25
6	0,15	0,49	1,16

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XXVI

Zur Kenntnis der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure und der 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 16. Juni 1931)

Die oben genannten Säuren, welche für später zu veröffentlichende Untersuchungen erforderlich waren, haben bereits J. v. Braun und L. Brauns[1]) durch Oxydation des 2-Phenyl-3-methyl-chinolins und des 2-(p)-Tolyl-chinolins mit Chromsäure dargestellt.

Versuche, die von diesen Autoren erlangten Ausbeuten insbesonders unter Benutzung des von H. John[2]) beschriebenen Verfahrens zu erhöhen, hatten unter den bisher angewandten Bedingungen nachfolgendes Ergebnis:

Nach den von J. v. Braun und L. Brauns[3]) für die Gewinnung der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure gemachten Angaben und bei der im experimentellen Teil beschriebenen Arbeitsweise wurden im Mittel 22,6% Säure erhalten. Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration auf 30% ergab maximal 47,6% der angestrebten Substanz (I). Zugabe von Braunstein bei den in 20prozent. Schwefelsäure durchgeführten Oxydationen steigerte die Ausbeute im besten Falle um 9% (II). Durch Variation der Konzentration der Schwefelsäure bei Gegenwart von Braunstein wurden 66,0% gewonnen (III). Bei Änderung der Chromsäuremenge wurde das doppelte Gewicht derselben, bezogen auf das des 2-Phenyl-3-methyl-chinolins, als am günstigsten gefunden (IV). Ersatz des Mangandioxydes durch andere Manganverbindungen erwies sich auf die Höhe der Aus-

---

[1]) Ber. **60**, 1256 (1927).
[2]) Ber. **63**, 2657 (1930).
[3]) A. a. O.

beute ohne wesentlichen Einfluß. Desgleichen die Menge des zugefügten Braunsteins (V). Zugabe von Natriumchlorid[1]), Natriumbromid, Kaliumjodid und rotem Selen hatte keinen Erfolg (VI). — Der Arbeitsgang ist unter V durch Beschreibung des Versuches Nr. 29 geschildert.

Bei Darstellung der 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure durch Behandlung des 2-(p)-Tolyl-chinolins mit Chromsäure in Eisessig nach J. v. Braun und L. Brauns[2]) und unter Einhaltung der später wiedergegebenen Art der Aufarbeitung wurden im Mittel 23,8% Säure erlangt und festgestellt, daß Zusatz von Braunstein bei diesen Versuchen ohne Wirkung ist. Durchführung dieser Oxydationen in Schwefelsäure ließ beobachten, daß Verwendung von 40prozent. Schwefelsäure eine Ausbeute von 48% ergibt, die durch Zugabe von Mangandioxyd auf 70% steigt (VII). — Der Arbeitsgang ist unter VII mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_5N.COOH$.

I. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure in 30prozent. Schwefelsäure: Bei den Versuchen Nr. 1—4 wurden je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure, und 30 g Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure derselben Konzentration, verwendet. Erhitzt wurde auf dem Drahtnetz 5 Stunden, d. w. bis zur Grünfärbung der Lösung, unter lebhaftem Rühren während des Zutropfens der Chromsäurelösung, das 3 Stunden dauerte.

Nr.	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure	Ausbeute in %	Schmp. (in °)
1	7,85	47,63	225
2	7,75	46,84	226
3	7,80	47,21	226
4	7,80	47,21	225

[1]) Vgl. hierzu: Chem. Zentralbl. 1929, II, 1659.
[2]) A. a. O.

II. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure in 20prozent. Schwefelsäure bei Gegenwart von Mangan: Bei den Versuchen Nr. 5—7 kamen je 5 g Substanz, gelöst in 200 ccm Schwefelsäure, und 4 g Chromsäure, gelöst in 50 ccm Schwefelsäure, in Anwendung. Erhitzt wurde 20 Stunden auf dem Drahtnetz unter lebhaftem Rühren während der ersten 10 Stunden, der Dauer des Zutropfens der Chromsäurelösung. Versuch Nr. 8 und 9 mit je 15 g Substanz, entsprechend mehr Schwefelsäure und Chromsäure und nach Zusatz von je 1 g Braunstein zur Lösung der Substanz.

Nr.	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
5	1,50	26,56	223
6	1,55	27,43	225
7	1,45	25,69	222
8	5,35	31,57	225
9	5,20	30,69	224

III. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure bei Gegenwart von Mangan und unter Variation der Schwefelsäurekonzentration: Bei den Versuchen Nr. 10—17 gelangten immer je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm Schwefelsäure, und 30 g Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure der gleichen Konzentration, unter Zugabe von je 1 g Braunstein zur Lösung des 2-Phenyl-3-methyl-chinolins in Verwendung. Erhitzt wurde bei Versuch Nr. 10 20 Stunden, bei den anderen Versuchen 5 Stunden, d. w. bis zur Grünfärbung der Flüssigkeit, unter lebhaftem Rühren während des 3 Stunden dauernden Zutropfens der Chromsäurelösung.

Nr.	Konzentration der Schwefelsäure in %	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
10	5	0,35	2,05	220
11	20	5,95	25,10	224
12	25	10,95	64,60	226
13	30	11,20	66,07	225
	30	11,15	65,78	226
	35	11,15	65,78	225
16	40	9,05	53,39	223
17	50	4,25	25,07	220

IV. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch verschiedene Mengen Chromsäure bei Gegenwart von Mangan: Bei den Versuchen Nr. 18—22 kamen immer je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure unter Zusatz von je 1 g Braunstein in Anwendung. Die Chromsäure wurde in 250 ccm 30 prozent. Schwefelsäure gelöst. Erhitzt wurde 5 Stunden, d. w. bis zur Grünfärbung der Flüssigkeit, unter lebhaftem Rühren während des 3 Stunden dauernden Zutropfens der Chromsäurelösung.

Nr.	Menge der Chromsäure in g	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
18	15,0	8,05	47,82	225
19	30,0	11,20	66,07	226
20	37,5	10,95	64,60	225
21	45,0	10,05	61,95	225
22	75,0	7,40	43,54	224

V. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure bei Gegenwart verschiedener Mengen Mangandioxyd und anderer Manganverbindungen: Bei den Versuchen Nr. 23—36 wurden die nachstehend angegebenen Mengen Substanz, gelöst in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure, und die doppelte Menge Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure derselben Konzentration, verwendet. Erhitzt wurde 5 Stunden. Die Zeit des Zutropfens der Chromsäurelösung betrug 3 Stunden, während welchen lebhaft gerührt wurde.

Nr.	2-Phenyl-3-methyl-chinolin in g	Zusatz in g	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
23	15,0	0,5 MnO_2	11,15	65,78	225
24	15,0	1,0 „	11,20	66,07	226
25	15,0	5,0 „	11,20	66,07	226
26	15,0	10,0 „	11,15	65,78	226
27	15,0	20,0 „	11,20	66,07	225
28	15,0	1,0 „	11,15	65,75	226
29	20,0	1,0 „	14,95	66,01	225
30	25,0	1,0 „	19,20	67,96	226
31	15,0	1,45 $MnCl_2$	10,05	61,95	223
32	15,0	1,85 $MnSO_4$	10,85	64,00	225
33	15,0	1,90 $KMnO_4$	10,90	64,30	226
34	15,0	1,0 MnO_2	11,20	66,07	226
35	25,0	1,0 MnO_2 + 0,01 $PtCl_4$	17,45	61,77	225
36	25,0	1,90 $KMnO_4$	17,10	60,53	225

110 g Isatin werden in 500 g 33 prozent. Kalilauge gelöst, 100 g Äthylphenyl-keton zugefügt und die Flüssigkeit 30 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert, mit konz. Salzsäure neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank wird die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet, mit Äther gewaschen und bei 110° getrocknet. Gewicht: 181 g. Schmelzpunkt 295° unter Zersetzung. Lösen in etwas mehr als der erforderlichen Menge 10prozent. Soda, Filtration dieser Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle, Ansäuern mit Essigsäure, Waschen und Trocknen des Niederschlages, wie eben angegeben, liefert 176,5 g Substanz, die, wie J. v. Braun[1]) bereits feststellte, bei 299° unter Zersetzung schmilzt.

0,514 g Subst.: 0,0011 g Asche. — Aschengehalt 0,19 %.

Die über die 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Amylalkohol, Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Li-, Mg-, Mn-, Rb-, Sr-, Zr- und Ba-Salz: in Wasser sehr leicht löslich. Be-Salz: lange, farblose, Al-Salz: kleine Nadeln. Ca-Salz: kleine farblose, V-Salz: lange, starke, an den Enden abgeschrägte Nadeln. Cr-Salz: kleine, Fe-Salz: große Nadeln, Ni-Salz: undeutlich krystallisierte, Co-Salz: feine Nadeln, Zn-Salz: kleine Prismen. Ag-Salz: undeutlich ausgeprägt. Cd-Salz: kleine Nadeln. Ce-Salz: amorph erscheinende Fällung. Pt-Salz: kleine, prismatische Krystalle. Au-, Hg- und Pb-Salz: undeutlich krystallisiert. Bi-Salz: feine, lange Nadeln, UO_2-Salz: starke prismatische Krystalle.

30 g bei 110° getrocknete 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 299°) werden in einer 100 ccm fassenden Retorte zum Schmelzen gebracht und nach Beendigung der Gasentwicklung der Inhalt der Retorte abdestilliert. Das erhaltene, hellgelbe Öl erstarrt zu einer hellbraunen Masse, die 22,8 g wiegt und bei 40—42° schmilzt. Abpressen auf Ton und Umkrystallisation aus etwa 100 ccm Äther liefert große, schwach gelbe Krystalle, die, wie von J. v. Braun[1]) mitgeteilt, bei 43° schmelzen.

25 g 2-Phenyl-3-methyl-chinolin (Schmp. 43°) werden in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure gelöst, 1 g Braunstein zugesetzt, die Flüssigkeit unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und nun eine Lösung von 50 g Chromsäure in 250 ccm 30prozent. Schwefelsäure derart zutropfen gelassen, daß die Zugabe 3 Stunden dauert, während dieser Zeit der Kolbeninhalt kräftig gerührt und hierauf 2 Stunden

[1]) A. a. O.

im schwachen Sieden erhalten. Dann wird die Flüssigkeit mit 10 Liter heißen Wassers verdünnt und in der Siedehitze konz. Ammoniak im Überschuß zugefügt. Nach 2stündigem Digerieren wird das Chromhydroxyd abgesaugt, in 6—8 Liter heißem, ammoniakhaltigem Wasser aufgeschlämmt, auf einem Filter gesammelt und mit 2—3 Liter heißen Wassers gewaschen. Das gelb gefärbte Filtrat und die Waschwässer werden zunächst auf dem Drahtnetz, später auf dem Wasserbade auf das Volumen von 1—1½ Liter eingedampft, wobei darauf geachtet wird, daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagiert, und nach Filtration mit konz. Essigsäure schwach angesäuert. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank wird der weiße, aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag chromsäurefrei und neutral gewaschen und — wozu bei diesem Versuch 4 Stunden erforderlich waren — erst bei 100°, hierauf bei 110° gewichtskonstant getrocknet. Menge: 19,20 g. Schmp. 225°. Die Substanz enthielt 0,38% Asche.

Das auf dem Filter verbliebene Chromhydroxyd wird nach Trocknen an der Luft und im Vakuum über Schwefelsäure gepulvert und mit Äther extrahiert. Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt ein hellgelbes Öl, das bald zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt, die 2,2 g wiegt. Schmp. 43°. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsmaterial läßt keine Depression beobachten.

Zwecks Reinigung wird die Säure in 500 ccm 2prozent. Soda gelöst, aus der nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtrierten Lösung mit konz. Essigsäure gefällt, nach 24stündigem Stehen in der Kälte neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge 19,0 g. Schmelzpunkt — in Übereinstimmung mit J. v. Braun[1]) — 226°.

2,670 g Subst.: 0,0031 g Asche. — Aschegehalt 0,11%.

Die über die 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Amylalkohol, Toluol, Eisessig, Nitrobenzol und Chlorbenzol, schwerer in Benzol.

Li-, Mg-, Ca-, Mn-, Fe-, Co-, Zn-, Rb-, Sr-, Ru-, Cs- und Ba-Salz: in Wasser sehr leicht löslich. Be-Salz: lange, prismatische

[1]) A. a. O.

Nadeln. Al-Salz: schwer lösliche Rhomboeder. V-Salz: Prismen. Cr-Salz: in der Hitze leicht löslich. Ni-Salz: prismatische Krystalle. Cu-Salz: schwer lösliche Nadeln. Zr-Salz: feine, lange Nadeln. Rh-Salz: Prismen. Die kleinen, feinen Nadeln des Ag- und Cd-Salzes sind in der Hitze schwer löslich. Ce-Salz: schwer löslich. Pt-Salz: kleine, oktaedrische Krystalle. Au-Salz: flockiger Niederschlag. Hg- und Pb-Salz: schwer lösliche Nadeln. Bi-Salz: undeutlich krystallisiert. UO_2-Salz: schwer lösliche, kugelige Drusen.

VI. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure bei Gegenwart von Natriumchlorid, Natriumbromid, Kaliumjodid und Selen: Bei den Versuchen Nr. 37—40 kamen immer je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure und 30 g Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure derselben Konzentration, unter den sub V genannten Bedingungen in Anwendung.

Nr.	Zusatz in g	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
37	10,0 NaCl	7,80	46,03	223
38	10,0 NaBr	7,95	46,90	223
39	10,0 KJ	8,10	48,07	223
40	1,0 Se	7,85	46,31	225

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure,

$C_9H_6N.C_6H_4.COOH$.

VII. Oxydation von 2-(p)-Tolyl-chinolin durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Mangan: Bei den Versuchen Nr. 1—14 gelangten immer je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm Schwefelsäure der nachstehend angegebenen Konzentration, und 30 g Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure derselben Konzentration, in Verwendung. Erhitzt wurde auf dem Drahtnetz bis zur Grünfärbung der Flüssigkeit. Dies war entsprechend der Konzentration der Schwefelsäure nach 30, 15 oder 5 Stunden der Fall. Die Chromsäurelösung wurde unter lebhaftem Rühren im Verlaufe von etwa 3 Stunden zugetropft. Den Lösungen der Base — mit Ausnahme bei den Versuchen Nr. 5—7 — wurde je 1 g Braunstein zugefügt.

Nr.	Konzentration der Schwefelsäure in %	2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
1	20	4,70	29,14	247
2	20	4,65	28,77	248
3	30	8,90	52,82	248
4	30	8,95	53,11	248
5	40	8,05	47,79	247
6	40	8,05	47,79	248
7	40	8,10	48,07	248
8	40	11,80	70,03	247
9	40	11,85	70,33	248
10	40	11,80	70,03	248
11	40	11,80	70,03	248
12	50	10,90	64,69	246
13	50	10,85	64,39	245
14	50	10,85	64,39	246

110 g Isatin werden in 500 g 33 prozent. Kalilauge gelöst, 100 g p-Tolyl-methyl-keton zugefügt, 30 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt und der Versuch wie bei Darstellung der 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure aufgearbeitet. Die nach Lösen des Rohproduktes in Soda durch Ausfällen mit Essigsäure erlangte Substanz wiegt 186 g. Schmp. 208—209°. Diese Säure wird in 1200 ccm 1 : 1 verdünntem Ammoniak gelöst, $1^1/_2$ Liter heißen Wassers zugesetzt, die Lösung filtriert, auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Äther gewaschen, in 3 Liter Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Menge nach Waschen mit Wasser und Trocknen bei 110°: 178 g, Schmelzpunkt, wie J. v. Braun[1]) bereits beobachtete, 211°.

Die über die 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Amylalkohol, Eisessig, Nitrobenzol, schwer in Benzol, leichter in Toluol uud Chlorbenzol.

Li-, Mg-, Rb-, Cs-Salz: in Wasser sehr leicht löslich. Be-Salz: undeutlich ausgebildet. Al-Salz: lanzettförmige Nadeln. Ca-Salz: kleine Krystalle. Vd- und Cr-Salz: krystallinisch. Mn- und Fe-Salz: schwer löslich. Die unregelmäßigen Krystalle des Ni-Salzes, das schwach rosa gefärbte Co-Salz und das Cu-Salz sind schwer löslich. Zn-Salz: große, Sr-Salz: kurze, lanzettförmige Krystalle. Zr-Salz: voluminöser Niederschlag. Cd-Salz: undeutlich ausgebildet. Ba- und Ce-Salz: schwer löslich. Pt-Salz: Prismen. Au-, Hg-, Pb- und Bi-Salz: undeutliche Niederschläge. UO_2-Salz: prismatische Krystalle.

Die Darstellung des 2-(p)-Tolyl-chinolins erfolgte analog der Bereitung des 2-Phenyl-3-methyl-chinolins. 30 g Säure lieferten 22,6 g Substanz. Schmp. 78—80°. Umkrystallisation aus Äther erhöhte auf den von J. v. Braun[1]) gefundenen Schmelzpunkt von 83°.

[1]) A. a. O.

15 g 2-(p)-Tolyl-chinolin (Schmp. 83°) werden in 500 ccm 40prozent. Schwefelsäure gelöst, 1 g Braunstein zugesetzt, die Flüssigkeit unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und nun eine Lösung von 30 g Chromsäure in 250 ccm 40prozent. Schwefelsäure derart zutropfen gelassen, daß der Zusatz 3 Stunden dauert, während dieser Zeit der Kolbeninhalt lebhaft gerührt, hierauf 2 Stunden im schwachen Sieden erhalten und der Versuch in genau derselben, bei der Darstellung der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure beschriebenen, Weise aufgearbeitet. Die Rohsäure bildet plattenförmige Krystalle, deren Menge nach Trocknen bei 110° 11,8 g beträgt und die bei 245—246° schmelzen. Die Substanz enthielt 0,39% Asche.

Durch Extraktion des Chromhydroxydes mit Äther werden 1,7 g 2-(p)-Tolyl-chinolin wiedergewonnen. — Lösen der bei 245—246° schmelzenden Substanz in 300 ccm 2prozent. Soda, Filtration der Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle, Ansäuern mit Essigsäure, ergibt nach 24stündigem Stehen im Eisschrank, Waschen und Trocknen des vollkommen weißen Niederschlages 11,6 g Säure vom Schmp. 248°, wie J. v. Braun[1]) mitgeteilt.

2,731 g Subst.: 0,0027 g Asche. — Aschengehalt 0,09%.

Die über die 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Nitrobenzol und Chlorbenzol, schwer in Benzol und Toluol.

Li-Salz: feine, in der Hitze leicht lösliche Nadeln. Be- und Mg-Salz: undeutlich krystallisiert. Al-Salz: feine Nadeln. Ca-Salz: krystallinische Fällung. V-Salz: prismatische Platten. Das Cr-Salz erscheint amorph. Die kleinen Nadeln des Mn- und Fe-Salzes sind in der Hitze löslich. Ni- und Co-Salz: kleine Nadeln. Cu-Salz: undeutlich krystallisiert. Zn-Salz: lanzettförmige Krystalle. Sr- und Zr-Salz: rhomboedrische Platten. Ag- und Cd-Salz: Nadeln. Ba-Salz: weiße Fällung. Ce-Salz: prismatische Krystalle. Pt-Salz: lanzettförmige Nadeln. Au-Salz: undeutlich krystallisiert. Hg-Salz: Prismen. Pb-Salz: amorph erscheinende Fällung. Bi-Salz: prismatische Krystalle. Th- und UO_2-Salz: undeutlich ausgeprägte, krystallinische Niederschläge.

---

[1]) A. a. O.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ω-Bromacetophenon

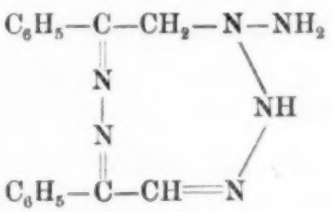
Von **R. Stollé**

(Nach Versuchen von **I. Frenkel**[1]), **F. Hanusch** und **F. Pollecoff**)

(Eingegangen am 7. Juli 1931)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bromacetophenon ist von verschiedenen Seiten untersucht worden, ohne daß Klarstellung erreicht worden wäre.[2])

Ich hoffte durch Einwirkung von Hydrazinhydrat in großem Überschuß auf Bromacetophenon (Phenacylbromid) den Reaktionsverlauf aufklären zu können und nehme für das neben wenig Diphenylpyrazin entstehende Einwirkungsprodukt vom Schmp. 208° die Formel



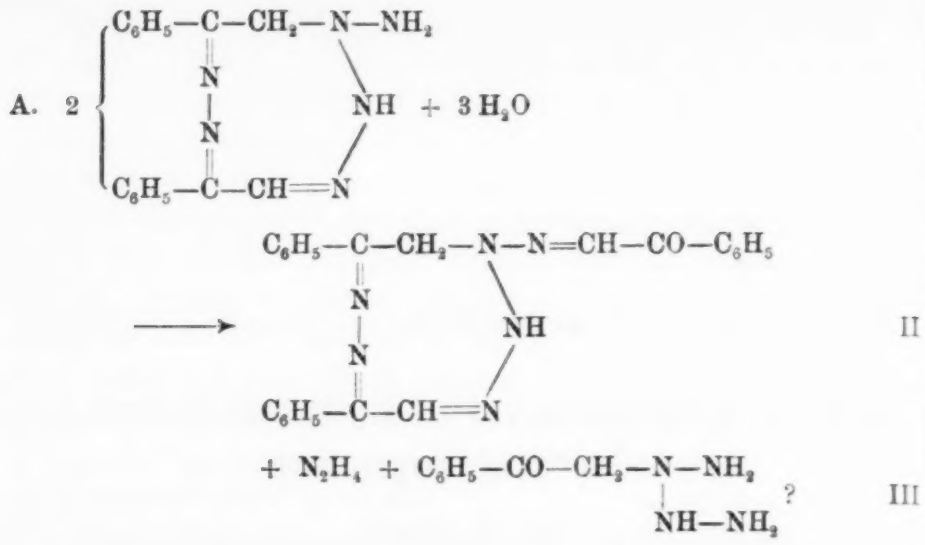
I

an. Mit dieser stehen die Analysenzahlen und die Bildung des Phenylglyoxalkondensationsproduktes bei der Spaltung mit Salzsäure im Sinne der Gleichung (A):

---

[1]) Vgl. J. Frenkel, Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromacetophenon", Inaug.-Diss. Heidelberg 1907.

[2]) Schrifttum vgl. Diss. Frenkel S. 7.

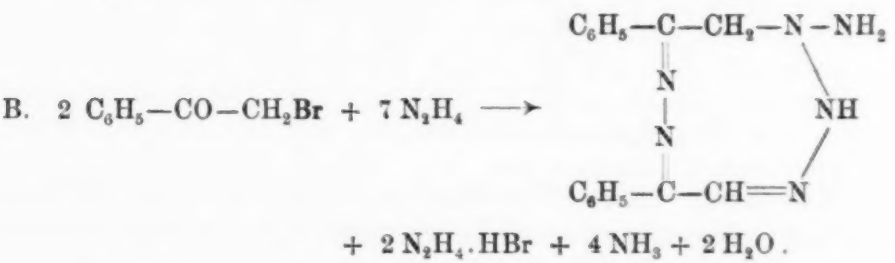


im Einklang, ebenso die Abspaltung von Hydrazin. Das durch Hydrolyse der einen Hälfte des Moleküls entstandene Phenylglyoxal hat sich dann mit unverändertem Ausgangsmaterial kondensiert.[1])

Daß in der Base drei durch Acetylreste ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden sind, zeigt die Bildung einer Triacetylverbindung.

Sehr eigentümlich erscheint die Aminotriazangruppierung der vier Stickstoffatome, wobei zwei Hydrazingruppen in neuartiger Weise zusammengetreten sein müssen.

Der Verlauf der Reaktion würde sich dann im Sinne der nachstehenden Gleichung (B) abgespielt haben, womit die Menge des abgespaltenen Ammoniaks im Einklang steht.



Die Bildung der Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und

[1]) Das gleiche Produkt entsteht auch beim Kochen der Base (I) mit Phenylglyoxal in alkoholischer Lösung.

Stickstoff ist dann auf die dehydrierende Wirkung[1]) des Hydrazins zurückzuführen.

Den bei der Spaltung der Base (I) mit Salzsäure zu erwartenden Rest (III) bzw. dessen Bruchstücke zu fassen, gelang bis jetzt noch nicht. Erwähnt sei noch, daß M. Busch und W. Foerst[2]) bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromacetophenon in alkoholischer Lösung in Kältemischung Phenacylhydrazin

$$C_6H_5—CO—CH_2—NH—NH_2 \quad IV$$

erhalten haben, das beim Kochen mit viel überschüssigem Hydrazinhydrat, wie zu erwarten, gleicherweise die Base (I) bildet. Bei etwa 10stündigem Erwärmen von Phenylglyoxal in wenig absolutem Alkohol mit Hydrazinhydrat wurde das als Hydrazon

$$C_6H_5—CO—CH=N—NH_2 \quad V$$

angesprochene Kondensationsprodukt von einem Molekül Phenylglyoxal mit einem Molekül Hydrazin gewonnen.

Versuchsteil

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromacetophenon in der Hitze[3])

Bildung der Base $C_{16}H_{16}N_6$ (I)

Die Lösung von 99 g (500 MM) Bromacetophenon in 750 ccm absol. Alkohol trübte sich auf Zusatz von 75 g (1500 MM) Hydrazinhydrat beim Umschütteln stark, wurde aber bald wieder klar unter Gelbfärbung und starker Erwärmung. Die Lösung wurde etwa 70—80 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Die nach dem Erkalten und Einengen der Lösung abgeschiedene krystallinische Masse wurde abgesaugt, durch Waschen mit Wasser von bromwasserstoffsaurem Hydrazin befreit, dann mit Alkohol gewaschen. Der verbleibende Rückstand wurde von beigemengtem Diphenylpyrazin durch Behan-

---

[1]) Ber. **57**, 575 (1924); Ann. Chem. **439**, 50 (1924).

[2]) Dies. Journ. **119**, 290 (1928).

[3]) Zu Einwirkung in der Kälte vgl. M. Busch u. W. Foerst, dies. Journ. **119**, 290 (1928).

deln mit alkoholischer Salzsäure (auf 1 g der Base (I) 13 ccm absol. Alkohol und 5 ccm n/1-Salzsäure) getrennt, wobei das Pyrazin ungelöst blieb. Der aus dem Filtrat durch Zusatz von überschüssiger Sodalösung ausfallende weiße, flockige Niederschlag der Base wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Feine weiße Nädelchen, die bei 208° schmelzen, wobei der Schmelzpunkt mit der Schnelligkeit des Erhitzens etwas wechselt. Die Gesamtausbeute betrug aus 99 g Bromacetophenon durchschnittlich 55 g Base, das ist 75% der theoretisch berechneten Menge.

0,2096, 0,1686 g Subst.: 0,5052, 0,4050 g CO_2, 0,1052, 0,0845 g H_2O. — 0,1472, 0,1456 g Subst.: 36,7, 36,5 ccm N (18, 19°, 765, 766 mm). — 0,7348 g Subst. in 23,80 g Eisessig: $\Delta = 0{,}480°$.

$C_{16}H_{16}N_6$ (292)	Ber. C 65,75	H 5,47	N 28,76
	Gef. „ 65,73	„ 5,60	„ 28,86
	„ „ 65,52	„ 5,60	„ 28,92

Molekulargewicht 250

Die Base ist wenig in heißem Wasser, spurenweise in Äther, schwer in der Hitze in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Chloroform löslich. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird sie durch Sodalösung wieder ausgefällt. Mit konz. Schwefelsäure tritt keine Färbung ein. Die bei einem Versuch mit 20 g (100 MM) Phenacylbromid und 14,6 g (300 MM) Hydrazinhydrat unter den angegebenen Bedingungen entwickelte Menge Ammoniak (2,85 g, 168 MM) entspricht nicht ganz der Menge, die bei der Umsetzung in der Hauptsache zur Base und zu einer verhältnismäßig kleinen Menge Diphenylpyrazin nach Gleichung B zu erwarten wäre (3,4 g).[1])

Der beim Behandeln der Base mit verdünnter alkoholischer Salzsäure gewonnene unlösliche Anteil (etwa 3—5% der Gesamtausbeute) krystallisiert aus Alkohol in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die durch Analyse als Diphenyl-

[1]) Daß das Ammoniak nicht durch Selbstzersetzung des Hydrazins nach der Gleichung $3N_2H_4 \rightarrow 2NH_3 + N_2$ entsteht, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Abspaltung von Stickstoff nicht festgestellt werden konnte.

pyrazin erkannt wurden und sich mit konz. Schwefelsäure intensiv rot färbten.[1]) Schmp. 191°.

0,1797 g Subst.: 0,5445 g CO_2, 0,0876 g H_2O. — 0,2006 g Subst.: 21,2 ccm N (13°, 759 mm).

$C_{16}H_{12}N_2$ (232)	Ber. C 82,76	H 5,81	N 12,08
	Gef. „ 82,64	„ 5,45	„ 12,59

Die Einwirkung von starkem alkoholischen Kali in der Hitze auf die Base $C_{16}H_{16}N_6$ lieferte unter nur geringer Entwicklung von Ammoniak — die Menge des entwickelten Stickstoffs wurde nicht festgestellt — eine stark dunkel gefärbte Lösung. Diese wurde durch Einleiten von Kohlensäure von freiem Alkali befreit und im Vakuum stark eingeengt. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther behandelt. Die getrocknete ätherische Schicht wurde eingedunstet. Das verbleibende dickflüssige Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Bei etwa 130° ging ein hellgelbes zähflüssiges Öl über, das nach und nach vollständig erstarrte und schließlich auf Ton abgepreßt wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigten die gelben Kryställchen den Schmp. 121°.

0,2010 g Subst.: 0,5615 g CO_2, 0,1058 g H_2O. — 5,160, 4,752 mg Subst.: 0,508, 0,492 ccm N (18, 22°, 744, 750 mm.) — 0,00126 g Subst. in 0,1028 g Campher: $\Delta = 22°$.

$C_{16}H_{14}N_2O$ (249)?	Ber. C 77,11	H 5,66	N 11,25
	Gef. „ 76,18	„ 5,87	„ 11,31, 11,80

Molekulargewicht 218.

Nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol und Äther löslich.

Auch bei der Behandlung des nicht mehr ohne Zersetzung im Hochvakuum übergehenden Rückstandes mit Salzsäure ließen sich zunächst nur geringe Mengen schwach gelb gefärbter Nädelchen gewinnen.

Bei Einwirkung von Natriumnitrit in Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Base (I) wurde unter Entwicklung vom Stickoxydul ein gelber flockiger Niederschlag vom Schmp. 90° erhalten, den in den gebräuchlichen Lösungsmitteln umzukrystallisieren wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht gelang.

---

[1]) Vgl. Ber. **9**, 536 (1876); **21**, 1278 (1888).

Benzaldehydkondensationsprodukt $C_{23}H_{20}N_6$ der Base $C_{16}H_{16}N_6$

Die Lösung von 5,8 g (20 MM) der Base (I) in 100 ccm absol. Alkohol und 50 ccm n/1-Salzsäure wurde mit einer wäßrigen Emulsion von 2,1 g (20 MM) Benzaldehyd bei 0° versetzt. Der weiße flockige Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine verfilzte Nädelchen vom Schmp. 212° dar.

0,3594, 0,1904 g Subst.: 0,9551, 0,5056 g CO_2, 0,1734, 0,0934 g H_2O. — 0,2048 g Subst.: 39,9 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{23}H_{20}N_6$ (380)	Ber. C 72,79	H 5,30	N 22,11
	Gef. „ 72,48, 72,43	„ 5,40, 5,49	„ 22,43

Nicht in Wasser, wenig in Äther und Chloroform, schwer in der Hitze in Alkohol löslich.

Acetonkondensationsprodukt $C_{19}H_{20}N_6$ der Base $C_{16}H_{16}N_6$

Bei dem Versuch, die Base aus Aceton umzukrystallisieren, scheint zunächst ein Anlagerungspunkt zu entstehen. Wird aber die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand im Vakuum bei 110° erhitzt, so liefert derselbe beim Umkrystallisieren aus heißem Aceton gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 202°, die offenbar das Kondensationsprodukt darstellen.

0,2653 g Subst.: 0,6648 g CO_2, 0,1490 g H_2O. — 0,2124 g Subst.: 47,6 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{19}H_{20}N_6$ (332)	Ber. C 68,67	H 6,07	N 25,32
	Gef. „ 68,34	„ 6,28	„ 25,37

Nicht in Wasser, kaum in Äther, wenig in Alkohol und Aceton löslich. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen flockigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von etwas Ammoniak oder verdünnter Salpetersäure wieder auflöst.

Phenylglyoxalkondensationsprodukt $C_{24}H_{20}N_6O$ (II) der Base $C_{16}H_{16}N_6$

Die heiße alkoholische Lösung von 5,8 g (20 MM) der Base $C_{16}H_{16}N_6$ wurde nach Zusatz von 2,6 g (20 MM) Phenylglyoxal

in Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei intensive Gelbfärbung eintrat. Der sich beim Erkalten abscheidende gelbe Niederschlag (etwa 5,8 g, 14 MM) stellte, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, kanariengelbe, ganz fein verfilzte Nädelchen vom Schmp. 246° (wechselnd mit der Schnelligkeit des Erhitzens) dar und erwies sich als mit dem bei Spaltung der Base $C_{16}H_{16}N_6$ mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Produkt durch Eigenschaften und Schmelzpunkt übereinstimmend.

Spaltung der Base $C_{16}H_{16}N_6$ mit verdünnter Salzsäure

Durch die heiße intensiv gelb gefärbte Lösung von 6 g (20 MM) der Base $C_{16}H_{16}N_6$ in 300 ccm Alkohol und 500 ccm $2^1/_2$ prozent. Salzsäure wurde etwa eine halbe Stunde Wasserdampf geleitet. Der sich nach und nach in gelben Flocken abscheidende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und kaltem Alkohol ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen gelben verfilzten Nädelchen stellten das vorstehend erwähnte Phenylglyoxalkondensationsprodukt der Base (II) dar.

Ausbeute: etwa 3 g (12 MM).

0,2362 g Subst.: 0,6120 g CO_2, 0,1080 g H_2O. — 0,1410 g Subst.: 25,8 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{24}H_{20}N_6O$ (408)	Ber. C 70,56	H 4,94	N 20,59
	Gef. „ 70,67	„ 5,12	„ 20,85

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol und Essigester löslich.

Stärkere Salzsäure spaltet im geschlossenen Rohr bei 120° die Base weitergehend, wie der beim Öffnen des Rohres bemerkbare starke Druck und die gebildeten Schmieren zeigen.

In der Kälte entsteht bei längerer Einwirkung alkoholisch-wäßriger Salzsäure, wenn auch in geringer Menge, ein Körper vom Schmp. 262°, der gleicherweise bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Base $C_{16}H_{16}N_6$ in benzolischer Lösung neben feinen Nädelchen vom Schmp. 166° erhalten wurde. Die Analysen der letzteren stimmen auf die Formel $C_{16}H_{12}N_4$, die des ersteren auf die Formel $C_{16}H_{16}N_4$ (vgl. Diss. Frenkel S. 25 bis 27).

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base $C_{16}H_{16}N_6$

a) Monoacetylverbindung: Bei Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf die Base $C_{16}H_{16}N_6$ tritt zunächst Lösung unter Erwärmung ein. Der sich bildende weiße krystallinische Niederschlag stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 175° dar.

Die Analysenwerte stimmen auf die Zusammensetzung $(C_{18}H_{18}N_6O)_2 . C_2H_5OH$.

0,2196 g Subst.: 0,5140 g CO_2, 0,1196 g H_2O. — 0,1494 g Subst.: 31,0 ccm N (19°, 747 mm).

$(C_{18}H_{18}N_6O)_2 . C_2H_5OH$ (714,4)			
Ber.	C 63,83	H 5,93	N 23,53
Gef.	„ 63,83	„ 6,09	„ 23,20

Sehr schwer löslich in heißem Wasser, spurenweise in Äther und ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich.

Das krystallalkoholhaltige Produkt krystallisiert aus heißem Wasser in feinen krystallwasserfreien Nädelchen, die bei etwa 210° (etwas wechselnd mit der Schnelligkeit des Erhitzens) schmelzen.

Analyse des von Alkohol befreiten Produktes:

0,1588 g Subst.: 0,3784 g CO_2, 0,0770 g H_2O. — 0,1714 g Subst.: 38,2 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{18}H_{18}N_6O$ (334)			
Ber.	C 64,63	H 5,42	N 25,15
Gef.	„ 64,99	„ 5,42	„ 25,37

Andererseits krystallisierte das Monoacetylderivat auch aus heißem Chloroform und aus viel heißem Benzol in Verbindungen, deren Analysen auf die Formeln

$(C_{18}H_{18}N_6O)_2 . CHCl_3$ bzw. $(C_{18}H_{18}N_6O)_2 . C_6H_6$

stimmen.

b) Triacetylverbindung: Wird die Base längere Zeit der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Kälte überlassen, oder einige Zeit damit am Rückflußkühler gekocht, so werden, im letzteren Falle beim Erkalten, in fast quantitativer Ausbeute Kryställchen vom Schmp. 273° gewonnen.

0,2670, 0,1091 g Subst.: 0,6174, 0,2522 g CO_2, 0,1454, 0,0506 g H_2O. — 0,1550 g Subst.: 26,9 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{22}H_{22}N_6O_3$ (418)	Ber. C 63,15	H 5,26	N 20,09
	Gef. „ 63,08, 63,06	„ 6,04, 5,13	„ 19,81

Nicht in Wasser und Äther, schwer in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich.

Durch längeres Kochen mit schwacher wäßrig-alkoholischer Sodalösung werden zwei Acetylreste abgespalten.

Das Triacetylderivat krystallisiert aus Benzol in Krystallen, deren Analysenwerte auf die Zusammensetzung $(C_{22}H_{22}N_6O_3)_3.C_6H_6$ stimmen.

0,4430 g Substanz verloren bis zur Gewichtskonstanz getrocknet 0,0258 g. — 0,2214 g Subst.: 0,5242 g CO_2, 0,1054 g H_2O. — 0,1162 g Subst.: 19,3 ccm N (20°, 755 mm). — 0,3644 g Subst. verbrauchten 12,36 ccm n/5-NaOH (Acetylbestimmung nach K. Freudenberg).[1])

$(C_{22}H_{22}N_6O_3)_3.C_6H_6$ (1332)

Ber.	C_6H_6 5,86	C 64,86	H 5,40	N 18,91	CH_3CO 29,06
Gef.	„ 5,82	„ 64,57	„ 5,29	„ 18,84	„ 29,18

Einwirkung von Hydrazin auf Phenylglyoxal (IV)

Das bei längerem Kochen von Phenylglyoxal mit Hydrazinhydrat erhaltene, wohl als Phenylglyoxalhydrazon anzusprechende, aus Alkohol in feinen gelben Nädelchen krystallisierende Produkt schmilzt bei 118°.

0,2028 g Subst.: 0,4834 g CO_2, 0,1032 g H_2O. — 0,1419 g Subst.: 23,6 ccm N (19°, 755 mm).

$C_8H_8N_2O$ (148)	Ber. C 64,86	H 5,40	N 18,91
	Gef. „ 64,99	„ 5,62	„ 19,00

Wenig in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylcarbinol

Benzoylcarbinol wurde in alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat am Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Der beim Eindampfen im Vakuum erhaltene, mit Wasser und Äther ausgewaschene Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelben feinen Nädelchen schmelzen bei 102°.

[1]) Ann. Chem. **433**, 230 (1923).

0,2674 g Subst.: 0,6262 g CO_2, 0,1614 g H_2O. — 0,1522 g Subst.: 25,2 ccm N (18°, 744 mm).

$C_8H_{10}N_2O$ (150)	Ber. C 64,00	H 6,66	N 18,66
	Gef. „ 63,87	„ 6,69	„ 18,70

Wenig löslich in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich.

Dem Kondensationsprodukt dürfte die Formel

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}=N-NH_2$$

zuzuschreiben sein.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Technischen Hochschule Delft (Holland)

Über den Verlauf der Oxydation der Doppelbindung mittels Peressigsäure und Perbenzoesäure

Von **J. Böeseken** und **G. C. C. C. Schneider**

(Eingegangen am 1. Juli 1931)

Die Mitteilungen der Herren B. A. Arbusow und B. M. Michailow in dieser Zeitschrift über die Oxydation von Caren und Pinen durch Persäuren und über die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressigsäure[1]) haben uns veranlaßt, die früheren Untersuchungen teilweise zu wiederholen.

Die Auffassung des einen von uns (B.), daß die Peressigsäure sich primär an die ungesättigte Bindung anlagert und sich ein Monoacetat des Diols bildet, während Perbenzoesäure erst das cyclische Oxyd bildet, fußte auf einer Reihe von Tatsachen, wobei aber immer eine verhältnismäßig verdünnte Lösung der Peressigsäure in Eisessig angewandt wurde, während die Perbenzoesäure in Chloroform gelöst war.

Besonders die Wahrnehmung von Herrn Elsen, daß sich das aus Stilben und Isostilben mittels Perbenzoësäure gebildete Oxyd nicht durch Eisessig in ein Hydrobenzoinacetat überführen ließ, während es verhältnismäßig leicht war, die beiden Stilbene mittels Peressigsäure in die Monoacetate der isomeren Hydrobenzoesäure überzuführen, schien einen prinzipiellen Unterschied zwischen den beiden Persäuren darzutun.

Die Herren Arbusow und Michailow haben nun in ätherischer Lösung gearbeitet, und dabei zeigte es sich, daß immer, auch mit Peressigsäure, das Oxyd gebildet wurde, und daß der Unterschied vorgetäuscht wurde durch die schnelle Öffnung des Dreierringes, falls die Oxydation in Eisessiglösung

[1]) Dies. Journ. **127**, 1—15, 92—102 (1930).

stattfand. Da bei unseren Versuchen meistens eine 7—10 prozent. Lösung der Peressigsäure in Eisessig benutzt worden war, also ein großer Überschuß dieses gewiß nicht indifferenten Lösungsmittels ist es wohl begreiflich, daß wir die Bildung des cyclischen Oxyds nicht wahrgenommen haben.

Bei der Oxydation der aromatischen Jodverbindungen entsteht mit Peressigsäure das Diacetat der Jodosoverbindung; mit Perbenzoesäure geht die Oxydation weiter, wir bekamen direkt die Jodoverbindung. Anfänglich glaubten wir einen neuen Beleg für den Unterschied der beiden Oxydationsmittel gefunden zu haben. Als es aber gelang, durch längere Einwirkung der Peressigsäure auf das Jodosoacetat die Jodoverbindung zu erhalten, erkannten wir, daß der Unterschied veranlaßt wurde durch den basischen Charakter der Jodosoverbindung (bzw. den Dipolcharakter der Jodosobenzoesäure) gegenüber der Essigsäure.[1])

W. C. Smit[2]) fand, daß zwar die Ölsäure, die Elaidinsäure und ihre beiden Äthylester mit 10prozent. Peressigsäure, die Dioxystearinsäuren gaben, aus dem Methylester der 9,12-Linolsäure entstand, aber nur die Dioxostearinsäure (Dioxidostearinsäure), ebenso wie mit Perbenzoësäure. Ich selber fand, daß beide Persäuren auf Pyrogallol unter dem Einfluß der Peroxydase des Meerrettigs nicht verschieden wirken. „On the contrary, they seem rather to behave in an analoguous way.“[3])

Diese Befunde waren also im Einklang mit der Auffassung Arbusows und Michailows, daß die Peressigsäure die ungesättigte Bindung in das Oxyd überführt und die Bildung des Monoacetats usw. eine sekundäre Reaktion sei, hervorgerufen durch das Lösungsmittel.

Wir haben nun die Oxydation mit hochprozentiger Peressigsäure in Chloroform vorgenommen, wobei also der Einfluß der Essigsäure zurücktreten soll, und haben in der Tat gefunden, daß Cyclohexen nur Cyclohexenoxyd gibt und daß aus den beiden Stilbenen die zugehörigen Stilbenoxyde gebildet werden.

---

[1]) Proc. Kon. Ac. v. Wetensch. Amsterdam **33**, S. 828 (1930).
[2]) Recueil des Tr. Ch. des Pays. Bos. **49**, 685 (1930).
[3]) Proc. Ac. v. Wetensch. Amsterdam **33**, 136 (1930).

Weiter haben wir beobachtet, daß diese Stilbenoxyde in Essigsäurelösung nach einigen Tagen in die Hydrobenzoinacetate übergegangen waren.

Das Jodbenzol gab mit hochprozentiger Peressigsäure in Chloroform neben Jodosobenzoldiacetat, Jodobenzol und umgekehrt bekamen wir mit Perbenzoesäure in Essigsäure gelöst ebenfalls eine Mischung der beiden Oxydationsprodukte.

Die Auffassung von Arbusow und Michailow ist also richtig: die beiden Persäuren bilden mit den ungesättigten Verbindungen Oxyde.

Auch den aromatischen Jodverbindungen gegenüber wirken sie analog: sie bilden nacheinander die Jodoso- und die Jodoverbindungen.

Experimenteller Teil

I. 25 g Cyclohexen wurden in 150 g $CHCl_3$ gelöst und nun langsam unter Kühlung 32 g Peressigsäure von 75% zugefügt. Nach einer Stunde waren 90% des Cyclohexens oxydiert. Die Lösung wurde mit Bicarbonat neutralisiert und mit Pottasche getrocknet.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde fraktioniert:

1. Fraktion 80—120° (gering)
2. „ 120—135°

Es blieben nur einige Tropfen einer gelben viscosen Flüssigkeit zurück. Die Hauptfraktion gab 17 g Cyclohexenoxyd, Sdp. 128—131°.

II. 20 g Cyclohexen wurden in 100 g trocknem Äther gelöst und nun 33 g 68 prozent. Peressigsäure zugetropft. Die Wärmeentwicklung war geringfügig. Nach 75 Stunden wurde die Lösung wie oben aufgearbeitet. Das Resultat war 14 g Cyclohexenoxyd, Sdp. 129—131°.

III. 10 g Stilben wurden in 75 g Chloroform gelöst und mit 7 g 77 prozent. Peressigsäure gemischt. Nach 10 Stunden wurde die Lösung wie bei I aufgearbeitet. Es resultierten 9 g fast reines Stilbenoxyd; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmp. = 69—70°.

IV. 3 g Isostilben (dargestellt aus Tolan durch partielle Reduktion mittels auf Kohle niedergeschlagenen Nickels) wurden

in 30 g Chloroform gelöst und mit 25 g einer 65 prozent. Lösung der Peressigsäure gemischt; die Reaktion findet ohne Wärmeentwicklung statt. Nach 48 Stunden wurde wie oben aufgearbeitet; es blieb eine etwas viscose Flüssigkeit mit Blumengeruch zurück. Sie wurde im Kathodenlicht-Vakuum destilliert und so das in langen Nadeln krystallisierende, bei 40° schmelzende Isostilbenoxyd erhalten.

V. 2 g Jodbenzol, gelöst in 30 g $CHCl_3$, wurden mit 4,5 g Peressigsäure (55%) oxydiert. Es bildete sich ein krystalliner Niederschlag, der sich nach 24 Stunden nicht mehr vermehrte: es waren 0,7 g Jodobenzol.

Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert: 0,5 g Jodosobenzoldiacetat.

VI. Zu 2 g Jodbenzol, in 5 g Eisessig gelöst, wurden 8 g einer 20prozent. Lösung von Perbenzoesäure in Eisessig zugefügt; die Reaktion fand mit deutlicher Wärmeentwicklung statt. Nach 2 Tagen wurde die Lösung mit Äther verdünnt; es bildete sich ein weißer krystallinischer Niederschlag (0,6 g) von Jodobenzol.

Das Filtrat wurde eingeengt und mit etwas Äther ausgezogen, um die gebildete Benzoesäure und das unveränderte Jodbenzol zu entfernen. Es blieben nach Umkrystallisieren aus Eisessig 0,5 g Jodosobenzolacetat zurück.